Chinon-Komplexe des nullwertigen Nickels

Helmut Thyret

1962

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546824_0079

CHINON-KOMPLEXE DES NULLWERTIGEN NICKELS

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Helmut Thyret

aus

München

1962

R. U. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 19. 12. 62

Satz und Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1960 bis Juli 1962 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. G.N. Schrauzer durchgeführt.

Dem Direktor des Instituts

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. E. Wiberg

sei tiefer Dank ausgesprochen für sein stetes Interesse und die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Priv.-Doz. Dr. G.N. Schrauzer

sei herzlichst gedankt für seine unermüdliche Betreuung auf dem Weg zum chemischen Verständnis, das die Ordnung in der bunten Vielfalt chemischer Tatsachen zu erkennen ermöglicht.

Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer

sei Dank gesagt für sein wohlwollendes Entgegenkommen, vor allem für die stets bereitwillig gewährte Unterstützung bei physikalischen Messungen.

INHALTSÜBERSICHT

Seite

A. EINFÜHRUNG UND PROBLEMSTELLUNG 1

B. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

I. Reaktionen von Chinonen mit Nickeltetracarbonyl unter Oxydation des Nickels 5

II. Reaktionen von Chinonen mit Nickeltetracarbonyl unter Bildung von π-Komplexen 6

1. Bis-durochinon-Nickel(0) 6
2. Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0) 7
3. Cyclooctadien-1.5-durochinon-Nickel(0) 9
4. Cyclooctatrien-1.3.5-durochinon-Nickel(0) 10
5. Bicyclo(2.2.1)heptadien-durochinon-Nickel(0) 11
6. endo-Dicyclopentadien-durochinon-Nickel(0) 12
7. Cyclooctatrienon-durochinon-Nickel(0) 13
8. α-Tocopherylchinon-cyclooctadien-1.5-Nickel(0) 14
9. Trimethyl-p-benzochinon-cyclooctadien-1.5-Nickel 15
10. 2.5-Dimethyl-p-benzochinon-cyclooctadien-1.5-Nickel 17
11. 2.6-Dimethyl-p-benzochinon-cyclooctadien-1.5-Nickel 18
12. Reaktion von 2.3-Dimethyl-p-benzochinon mit Nickeltetracarbonyl in Gegenwart eines Olefins 19

III. Elektronenstruktur der Chinon-Nickel(0)-Komplexe 20

1. Bis-durochinon-Nickel(0) 20
2. Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexe 22
3. Die Bedeutung des Coulomb-Terms 23
4. Die Symmetriebedingung für den olefinischen Liganden 26

IV. Magnetisches Verhalten der Chinon-Nickel-Komplexe 26

V. UV-Spektren der Chinon-Nickel-Komplexe 29

Seite

VI. Reaktionen der Durochinon-Nickel(0)-Komplexe 34

1. Thermolyse 34
2. Reaktion mit Elektronendonoren 35
3. Ligandenaustausch 36
4. Trimerisation von Alkinen 37

VII. Strukturvergleich mit Eisenkomplexen 38

1. Cyclooctatrienon-Eisentricarbonyl 39
2. Eucarvon-Eisentricarbonyl 40

C. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Versuch 1 Reaktion von Nickeltetracarbonyl mit p-Benzochinon 43

Versuch 2 Reaktion von Nickeltetracarbonyl mit 1.4-Naphthochinon 43

Versuch 3 Reaktion von Nickeltetracarbonyl mit 2.5-Dimethyl-p-benzochinon 44

Versuch 4 Reaktion von Nickeltetracarbonyl mit Chloranil 44

Versuch 5 Darstellung von Bis-durochinon-Nickel(0) 45

Versuch 6 Darstellung von Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0) aus Bis-durochinon-Nickel(0) 46

Versuch 7 Darstellung der Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexe aus Nickeltetracarbonyl 46

a) Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0) 46

b) Cyclooctatrien-1.3.5-durochinon-Nickel(0) 47

c) Cyclooctadien-1.5-durochinon-Nickel(0) 48

d) Bicyclo(2.2.1)heptadien-durochinon-Nickel(0) 48

e) endo-Dicyclopentadien-durochinon-Nickel(0) 49

f) Cyclooctatrienon-durochinon-Nickel(0) 49

Versuch 8 Darstellung von α-Tocopherylchinon-cyclooctadien-1.5-Nickel(0) 50

Versuch 9 Reaktion von Nickeltetracarbonyl mit Trimethyl-p-benzochinon 50

Seite

Versuch 10	Darstellung der Cyclooctadien-1.5-chinon-Nickel-Komplexe	51
	a) des Trimethyl-p-benzochinons	51
	b) des 2.5-Dimethyl-p-benzochinons	51
	c) des 2.6-Dimethyl-p-benzochinons	52
Versuch 11	Thermolyse von Bis-durochinon-Nickel(0)	52
Versuch 12	Thermolyse von Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0)	53
Versuch 13	Reaktion von Bis-durochinon-Nickel(0) mit Kohlenmonoxid unter milden Bedingungen	53
Versuch 14	Reaktion eines Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexes mit Kohlenmonoxid unter Carbonylierungsbedingungen	53
Versuch 15	Ligandenaustauschversuche	54
Versuch 16	Trimerisation von Diphenylacetylen	54
Versuch 17	Trimerisation von Hexafluorbutin-2	54
Versuch 18	Darstellung von Cyclooctatrienon-Eisentricarbonyl	55
Versuch 19	Darstellung von Eucarvon-Eisentricarbonyl	55

D. ZUSAMMENFASSUNG 57

E. LITERATURVERZEICHNIS 59

A. EINFÜHRUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Seit einem Jahrzehnt hat das Gebiet der π-Komplexe eine rasche Ausdehnung gefunden. π-Komplexe sind Verbindungen, in denen π-Elektronensysteme organischer Moleküle mit Metall-Orbitalen (vorwiegend p- und d-Orbitalen und deren Hybriden) in Bindungsbeziehung stehen. Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit hatten die Darstellung neuer π-Komplexe des nullwertigen Nickels zum Ziel.

π-Komplexe des nullwertigen Nickels waren bis in die jüngste Zeit nicht sehr zahlreich. Obwohl es nicht an Versuchen fehlte, durch die Umsetzung von Nickeltetracarbonyl mit Olefinen π-Komplexe des nullwertigen Nickels darzustellen, blieb dieser für andere Metalle gebräuchlichen Methode jedoch für alle einfachen Olefine der Erfolg versagt. Nur in einem einzigen Falle wurde eine Verbindung erhalten: E.O. FISCHER und H. WERNER [1] isolierten bei der Reaktion von Nickeltetracarbonyl mit Cyclopentadien C_5H_6 eine Verbindung $NiC_{10}H_{12}$, der aber nicht die Struktur eines Bis-cyclopentadien-Nickel(0) zukommt. Das System hatte sich vielmehr über eine Protonenwanderung unter Ausbildung eines Cyclopentadienyl-Allyl-Systems stabilisiert. Der Komplex wurde in seiner Struktur als Cyclopentadienyl-cyclopentenyl-Nickel aufgeklärt. In dieser wie in allen anderen Reaktionen von Nickeltetracarbonyl mit einfachen Olefinen konnte kein Olefin-Nickel(0)-Komplex isoliert werden.

G.N. SCHRAUZER konnte den Weg zur Darstellung von π-Komplexen des nullwertigen Nickels vom Nickeltetracarbonyl aus zeigen [2-4]. Man kann π-Komplexe des nullwertigen Nickels erhalten, wenn man α-substituierte Olefine mit starkem I+M-Effekt des Substituenten als Liganden wählt. Die dargestellten Verbindungen: Bis-acrylnitril-Nickel(0), Bis-acrolein-Nickel(0), Bis-zimtsäurenitril-Nickel(0) und Bis-fumarnitril-Nickel(0) sind nicht nur wegen ihrer ungewöhnlichen Stöchiometrie, sondern auch wegen ihrer katalytischen Aktivität in der "REPPE"-Chemie [5] bemerkenswert.

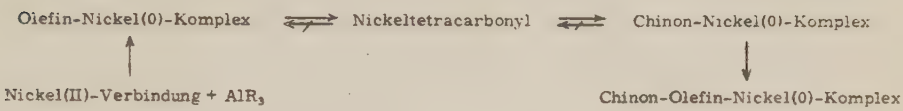
Die Liganden dieser Komplexe besitzen wegen ihrer Substituenten ein verhältnismäßig tiefliegendes antibindendes Orbital, das für die Verbindungsbildung von entscheidender Bedeutung ist. In dieses Orbital kann nämlich die durch die koordinative Metall-Ligand-Bindung hervorgerufene negative Aufladung des Zentralatoms durch eine Elektronenrückgabe-Bindung wieder ausgeglichen werden, was im Sinne der PAULINGschen Elektroneutralitätsregel zu einer

Stabilisierung führt. Als geeignete neue Liganden boten sich die Chinone an. Theoretische Berechnungen von L.E. ORGEL [6] zeigten nämlich, daß die Chinone ein unbesetztes, tiefliegendes, schwach bindendes Orbital besitzen, womit eine wesentliche Voraussetzung für die Verbindungsbildung gegeben ist. Die vorliegende Arbeit hat die Untersuchung der Reaktion von Chinonen mit Nickeltetracarbonyl zum Gegenstand. Ein π-Komplex mit einem Chinon als Liganden war bereits bekannt: Bei der Reaktion von Butin-2 mit Eisenpentacarbonyl faßten H.W. STERNBERG et al. das Durochinon-Eisentricarbonyl [7].

Im Nickeltetracarbonyl sind vier CO-Moleküle in tetraedrischer Anordnung an das Nickelatom gebunden. Die Bindungsverhältnisse werden durch eine Donorbindung vom σ-Typ der n(C)-Zustände der CO-Moleküle mit den sp^3-Hybriden des Nickelatoms und durch eine Acceptor-(Rückgabe-)Bindung vom π-Typ der Hybride aller d-Zustände des Nickelatoms mit den degenerierten π_g-Zuständen der CO-Moleküle wiedergegeben. Die große Beteiligung der Elektronenrückgabe-Bindung zeigt sich in der beträchtlichen Verschiebung der C=O-Frequenz um 113 cm^{-1} von 2170 cm^{-1} des freien CO nach 2057 cm^{-1} im IR-Spektrum. Die Elektronenrückgabe-Bindung spielt im Nickeltetracarbonyl eine so große Rolle zur Stabilisierung des Systems, daß zu erwarten ist, daß sich vom Nickeltetracarbonyl aus nur π-Komplexe erhalten lassen, in denen die antibindenden Zustände (im Falle der Chinone das tiefste unbesetzte, schwach bindende Orbital) der Liganden noch günstiger für die Elektronenrückgabe liegen. Die Chinone besitzen als Liganden diese Eigenschaften, und die dargestellten Chinon-Nickel(0)-Komplexe zeichnen sich durch eine bemerkenswerte Stabilität aus. Einfache Olefine besitzen ein energetisch relativ hoch liegendes antibindendes Orbital, das nur eine schwache Elektronenrückgabe-Wechselwirkung zuläßt. Einfache Olefine sind demnach als Liganden so wenig geeignet, daß sich nur äußerst labile Komplexe bilden könnten, ja sogar die Frage ihrer Existenzmöglichkeit lange offen blieb.

In jüngster Zeit konnte von G. WILKE über Olefin-Nickel(0)-Komplexe, wie Biscyclooctadien-1.5-Nickel(0) und all-trans-Cyclododekatrien-1.5.9-Nickel(0), berichtet werden [8]. Wie zu erwarten war, konnten diese Verbindungen nur auf einem ungewöhnlichen Weg erhalten werden: Nickel(II)-Komplexverbindungen (Nickelacetylacetonat) wurden in Gegenwart des Olefins mit Aluminiumalkyl-Verbindungen (Aluminiumtriäthyl) reduziert. Es scheint bei der Reduktion das Nickelatom in einem hochaktiven angeregten Zustand mit bestimmter Hybridisierung aufzutreten, das sich selbst mit Hilfe der einfachen Olefine als Liganden zu stabilisieren vermag.

Die Bedeutung der Elektronenrückgabe-Bindung kommt in der unten aufgeführten Stabilitätsreihenfolge zum Ausdruck. Die Stabilität sei hier nur in streng thermodynamischem Sinne verstanden (nicht etwa als Stabilität gegen Hydrolyse, Oxydation durch Luftsauerstoff oder thermische Stabilität).



Die relative Stabilität kann leicht festgestellt werden; sie ist bestimmt durch die Richtung der Reaktion

$$AB + C \longrightarrow AC + B,$$

in der das Gleichgewicht auf der Seite des stabileren Produktes AC liegt. Entropiegrößen sind hier nicht von entscheidender Bedeutung und werden vernachlässigt, vor allem in Anbetracht der Tatsache, daß es sich bei den Olefin-Nickel(0)- und Chinon-Nickel(0)-Komplexen um strukturell nahezu gleiche Verbindungen handelt.

Während sich aus den Olefin-Nickel(0)-Komplexen durch Reaktion mit CO leicht Nickeltetracarbonyl bildet[8], ist die Umkehrung dieser Reaktion nicht realisierbar. Andererseits werden die Chinon-Nickel(0)-Komplexe aus Nickeltetracarbonyl dargestellt und reagieren unter nicht zu scharfen Bedingungen mit CO nicht zurück zu Nickeltetracarbonyl (siehe Versuch 13). Mit zunehmender Stabilität der Komplexe nimmt allerdings deren katalytische Aktivität ab.

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Reaktionen von Chinonen mit Nickeltetracarbonyl unter Oxydation des Nickels

Die Reaktion von Nickeltetracarbonyl mit verschiedenen Chinonen erbrachte fast ausnahmslos schwarze, unlösliche, nichtkristalline, paramagnetische Substanzen (Versuche 1-4) der Zusammensetzung $Ni(Chinon)_n$ (n = 1 oder 2), die von verdünnten Säuren sofort unter Bildung von Ni^{2+}-Ion in das entsprechende Hydrochinon bzw. Chinhydron überführt werden. Der Paramagnetismus der Substanzen, der im $Ni(p\text{-Benzochinon})_2$ zu $\mu = 3.31\ \mu_0$ bestimmt wurde [9], steht in Übereinstimmung mit dem einer Verbindung, die sich vom Ni^{II} ableitet (ber. $\mu = 2.83\ \mu_0$). Die Verbindungen besitzen wohl eine salzartige (n = 1) bzw. chinhydronartige (n = 2) Struktur, wobei in letzterem Falle das Metall an die Stelle des Wasserstoffatoms tritt.

So entsteht bei der Umsetzung von Nickeltetracarbonyl mit p-Benzochinon eine Substanz der Zusammensetzung $Ni(p\text{-Benzochinon})_2$. Das Chinon hat bei der Reaktion das Nickel oxydiert. Wählt man Chinone niedrigeren Redoxpotentials, z.B. 2.5-Dimethyl-p-benzochinon ("p-Xylochinon") oder 1.4-Naphthochinon (vgl. Tab. 1), so entstehen ebenfalls schwarze Substanzen $Ni(2.5\text{-Dimethyl-p-benzochinon})_2$ bzw. $Ni(1.4\text{-Naphthochinon})_2$, oder es tritt im Falle besonders niedrigen Redoxpotentials, beim 9.10-Anthrachinon, keine Reaktion mehr ein bzw. bei hoher Temperatur nur noch der Zerfall des Nickeltetracarbonyls. Ähnliche schwarze, unlösliche, paramagnetische Substanzen entstehen aus Nickeltetracarbonyl und o-Chinonen.

Tabelle 1

Normal-Redoxpotentiale einiger Chinone
in alkoholischer Lösung bei 25°C
nach CONANT und FIESER [10]

CHINON	P_0(V)
p-Benzochinon	0.71
1.4-Naphthochinon	0.49
9.10-Anthrachinon	0.15
Toluchinon	0.66
p-Xylochinon	0.58
Durochinon	0.48
Chloranil	0.66

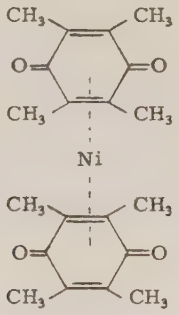
Das Redoxpotential, das den Energieunterschied zwischen chinoidem und benzoidem Zustand des solvatisierten Systems angibt, ist demnach kein Kriterium für die Fähigkeit eines Chinons, π-Komplexe des Nickels zu bilden.

II. Reaktionen von Chinonen mit Nickeltetracarbonyl unter Bildung von π-Komplexen

1. Bis-durochinon-Nickel(0)

Ein völlig anderes Ergebnis zeigte die Umsetzung von Durochinon (Tetramethyl-p-benzochinon) mit Nickeltetracarbonyl. In diesem Falle ließ sich mit guter Ausbeute eine rote, kristalline Substanz isolieren, der auf Grund ihrer Eigenschaften die Struktur eines π-Komplexes zukommt (Versuch 5).

Bis-durochinon-Nickel(0) ist die erste echte "sandwich"-Verbindung des nullwertigen Nickels.



Bis-durochinon-Nickel(0) kristallisiert in roten Nadeln mit purpurnem Oberflächenglanz. Der Zersetzungspunkt ist 200°C. Die Verbindung ist in festem Zustand wie in Lösung lange Zeit völlig luftstabil, auch wird sie von Wasser und verdünnten Säuren nicht angegriffen. Nur in konzentrierten Säuren oder Basen tritt Zersetzung ein. Die Löslichkeit in chlorierten Kohlenwasserstoffen ist mäßig, in Benzol und Alkoholen sehr gering, in anderen Lösungsmitteln ist die Verbindung unlöslich.

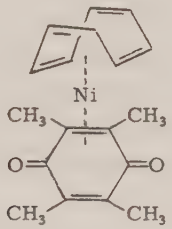
Bis-durochinon-Nickel(0) ist in Lösung monomer, wie eine ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Methylenchlorid ergab. Der beobachtete Diamagnetismus (χ_m = -176·10^{-6} cm^{3}g^{-1}) [9] steht in Übereinstimmung mit der angegebenen Struktur. Aus der Differenz zum theoretisch berechneten Diamagnetismus ergibt sich ein kleiner paramagnetischer Anteil zu μ = 0.4 μ_0.

Das IR-Spektrum zeigt die Carbonylbande des komplexgebundenen Durochinons bei 1577 cm^{-1}, also um 52 cm^{-1} bathochrom gegenüber dem freien Durochinon (1629 cm^{-1}) verschoben.

Das ^{1}H-Kernresonanz-Spektrum [x)] zeigt schließlich nur ein Signal bei τ = 8.40 (bei 60 MHz), was ein eindeutiger Beweis für die "sandwich"-Struktur ist.

2. Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0)

Eine Abspaltung von Durochinon tritt ein, wenn Bis-durochinon-Nickel(0) in Cyclooctatetraen - unter Zusatz von Methylenchlorid zur besseren Lösung von Bis-durochinon-Nickel(0) - längere Zeit auf eine Temperatur um 100°C erhitzt wird. Die Lösung färbt sich dabei ständig tiefer rot. Aus dieser Lösung läßt sich ein neuer Komplex isolieren (Versuch 6):



Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0) ist eine neue "sandwich"-Verbindung des nullwertigen Nickels, die nach folgender Reaktion entsteht:

(I) $(\pi\text{-}C_{10}H_{12}O_2)_2Ni + C_8H_8 \longrightarrow (\pi\text{-}C_{10}H_{12}O_2)Ni(\pi\text{-}C_8H_8) + C_{10}H_{12}O_2$.

---

x) Die Messungen der kernmagnetischen Resonanz der Versuche 6, 7a, 7b, 7d besorgte Dr. W. Brügel (Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rhein). Die Messungen wurden in Deuterochloroform ausgeführt. Alle übrigen Kernresonanz-Messungen wurden im Hause durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde, wenn nicht anders vermerkt, Chloroform verwendet.

Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0) bildet braunviolette, im durchscheinenden Licht rubinrote Kristalle vom Zersetzungspunkt 165°C. Die Verbindung ist wie Bis-durochinon-Nickel(0) in Lösung wie in festem Zustand gegen Luft stabil. Dagegen tritt Zersetzung bereits mit verdünnten Säuren ein.

Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel ist ebenfalls monomer, wie sich durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol zeigen ließ.

Die Verbindung löst sich mit intensiver roter Farbe in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Das magnetische Verhalten entspricht dem eines Elementkomplexes. Der Diamagnetismus beträgt: $\chi_m = -98 \cdot 10^{-6}$ cm^{3}g^{-1}. Auch hier ergibt sich aus der Differenz zum theoretisch berechneten Diamagnetismus ein kleines paramagnetisches Moment zu $\mu = 0.7\,\mu_0$.

Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0) weist ein beträchtliches Dipolmoment auf: $\mu = 3.47$ Debye. Dies steht mit einer mäßigen Wasserlöslichkeit des Komplexes in Zusammenhang.

Die Frequenz der C=O-Bande des Durochinons liegt bei 1553 cm^{-1}, also nochmals um 24 cm^{-1} gegen Bis-durochinon-Nickel(0) verschoben. Die entscheidende Frage zur Bindungsstruktur besteht nun darin, wieviele und welche der Doppelbindungen des Cyclooctatetraens an der Bindung im Komplex teilhaben. Diese Frage ließ sich mit Hilfe des ^{1}H-Kernresonanz-Spektrums lösen. Es treten bei 60 MHz drei Signale auf bei $\tau = 7.88$; $\tau = 6.13$; $\tau = 3.98$, die im Verhältnis der Intensitäten von 3:1:1 stehen. Die stärkste ($\tau = 7.88$) ist dabei den 12 Protonen des Durochinons zuzuordnen, die beiden anderen gleich starker Intensität entsprechen einem Paar von je 4 Protonen des Cyclooctatetraens, und zwar die bei $\tau = 3.98$ den Protonen der "freien" Doppelbindung, die bei $\tau = 6.13$ denen der π-komplex gebundenen Doppelbindung.

Es nehmen im Cyclooctatetraen also nur zwei Doppelbindungen an der Bindung im Komplex teil. Daß es sich dabei um die 1.5-Doppelbindungen handelt, ließ sich auch chemisch beweisen. Cyclooctadien-1.5 bildet ebenfalls einen stabilen Komplex (s.u.), während sich mit Cyclooctadien-1.3 kein Komplex fassen ließ.

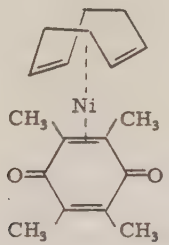
Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0) ließ sich dann in weit besserer Ausbeute nach einem einfacheren Verfahren gewinnen, dem Umsatz von Nickeltetracarbonyl mit Durochinon und Cyclooctatetraen im "Eintopf-Verfahren" (Versuch 7a), der nach der Gleichung verläuft:

(II) $C_{10}H_{12}O_2 + C_8H_8 + Ni(CO)_4 \longrightarrow (\pi\text{-}C_{10}H_{12}O_2)Ni(\pi\text{-}C_8H_8) + 4\ CO.$

Dieses Verfahren war der Ausgangspunkt für die Synthese weiterer Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexe.

3. Cyclooctadien-1.5-durochinon-Nickel(0)

Ein weiteres Beispiel in der Reihe der Nickel(0)-Komplexe, die als Liganden ein Durochinonmolekül und ein cyclisches Olefin enthalten, stellt das Cyclooctadien-1.5-durochinon-Nickel(0) dar. Es läßt sich in sehr guter Ausbeute analog dem eben erwähnten Verfahren (II) darstellen (Versuch 7c).



Die weinroten Kristalle von Cyclooctadien-1.5-durochinon-Nickel(0) zersetzen sich erst oberhalb von 205°C. Die Stabilität gegenüber Luft ist wie bei den anderen Verbindungen gegeben, die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist gut. Die Verbindung ist monomer, wie aus der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Benzol hervorgeht.

Die Untersuchung des magnetischen Verhaltens ergab, daß Cyclooctadien-1.5-durochinon-Nickel(0) diamagnetisch ist, was mit der Struktur eines Elementkomplexes übereinstimmt. Der Wert beträgt: $\chi_m = -116 \cdot 10^{-6}\ cm^3 g^{-1}$. Daraus errechnet sich ein kleiner paramagnetischer Anteil von etwa $0.7\ \mu_0$.

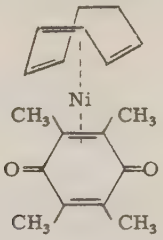
Die Carbonylfrequenz des Durochinons liegt genau wie beim Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0) bei 1553 cm^{-1}.

Die Verbindung besitzt ein noch größeres Dipolmoment als Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0). Es beträgt $\mu = 4.30$ Debye.

Das ^{1}H-Kernresonanz-Spektrum zeigt bei 60 MHz drei Signale bei τ = 7.85; τ = 7.65; τ = 6.32; im Intensitätsverhältnis 3:2:1. Sie werden den Protonen der Methylgruppen des Durochinons, denen der Methylengruppen und denen an der Doppelbindung des Cyclooctadien-1.5 zugeordnet.

4. Cyclooctatrien-1.3.5-durochinon-Nickel(0)

Wie zu erwarten war, existiert auch ein Durochinon-Nickel(0)-Komplex mit Cyclooctatrien-1.3.5 als Ligand:



Cyclooctatrien-1.3.5-durochinon-Nickel(0), das sich analog der einfachen Reaktionsweise (II) leicht gewinnen läßt (Versuch 7b), liegt mit seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften zwischen Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0) und Cyclooctadien-1.5-durochinon-Nickel(0).

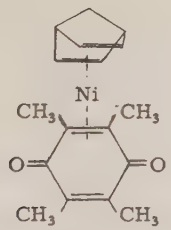
Die braunroten Kristalle der Verbindung, die in festem Zustand wie in Lösung stabil an der Luft ist, zersetzen sich bei 151-152^{0}C. Sie sind in Wasser ohne Zersetzung etwas löslich, diese tritt aber bei Zugabe verdünnter Säuren oder Basen ein. Cyclooctatrien-1.3.5-durochinon-Nickel(0) löst sich gut in organischen Lösungsmitteln.

Wie sich bei den anderen Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexen bereits andeutete, ist auch bei Cyclooctatrien-1.3.5-durochinon-Nickel(0) leichter Paramagnetismus festzustellen.
Der Wert beträgt: μ = 1.20 μ_0.
Die Carbonylfrequenz des Durochinons liegt im Cyclooctatrien-1.3.5-durochinon-Nickel(0) wie bei den anderen Komplexen bei 1553 cm^{-1}. Das ^{1}H-Kernresonanz-Spektrum zeigt die erwarteten Signale bei τ = 7.85; τ = 6.34; τ = 4.20; (Intensitätsverhältnis 2:2:1). Sie sind den Protonen der Methylengruppen, denen

der π-komplex gebundenen Doppelbindung und denen der "freien" Doppelbindung des Cyclooctatrien-1.3.5 zuzuordnen. Das Signal der Methylgruppen des Durochinons spaltet in zwei Signale gleicher Intensität (relative Intensität 3) bei τ = 8.07 und τ = 7.97 auf. Dieser unterschiedliche "chemical shift" hat wohl in der elektronischen Asymmetrie des Cyclooctatrien-1.3.5 seinen Grund.
Das Dipolmoment wurde zu μ = 3.77 Debye bestimmt.

5. Bicyclo(2.2.1)heptadien-durochinon-Nickel(0)

Auf der Suche nach weiteren zur Komplexbildung geeigneten cyclischen Olefinen bot sich das Bicyclo(2.2.1) heptadien an, das auf Grund seiner bicyclischen Struktur eine günstige, "chelatisierende" Lage seiner beiden Doppelbindungen besitzt. Nach dem üblichen Verfahren (II) ließ sich ein neuer Komplex darstellen (Versuch 7d):



Bicyclo(2.2.1)heptadien-durochinon-Nickel(0) kristallisiert in fahlroten Blättchen, die einen fast goldgelben Oberflächenglanz haben. Die Zersetzungstemperatur ist 130°C. Der Komplex zeichnet sich nicht durch solche Stabilität wie die der übrigen Komplexe aus. Beim Stehen an der Luft gibt er langsam das Olefin ab. Die Verbindung löst sich nicht nur in organischen Lösungsmitteln, sondern ebenso mit tiefroter Farbe in Wasser.

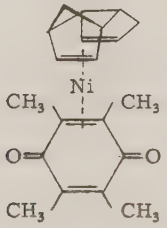
Auch im Bicyclo(2.2.1)heptadien-durochinon-Nickel(0) zeigt sich paramagnetisches Verhalten. Der Wert des Paramagnetismus wurde zu 1.07 μ_0 bestimmt.

Im IR-Spektrum erscheint die C=O-Frequenz des Durochinons bei 1546 cm^{-1}, also gegenüber den anderen Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexen nur um 7 cm^{-1} verschoben.
Das Dipolmoment beträgt 4.07 Debye.

Im ^{1}H-Kernresonanz-Spektrum konnte gezeigt werden, daß das Gerüst des Bicyclo(2.2.1)heptadiens unverändert vorliegt. Die Signale liegen bei τ = 8.40; τ = 7.73; τ = 6.17 und τ = 5.60 (60 MHz). Das Intensitätsverhältnis ist: 1:6:1:2. Die Signale werden den Protonen der Methylenbrücke des Bicyclo(2.2.1)heptadiens, denen des Durochinons, denen der Brückenkopfatome und denen der Doppelbindung des Bicyclo(2.2.1)heptadiens zugeordnet.

6. endo-Dicyclopentadien-durochinon-Nickel(0)

Eine ähnliche Lage wie im Bicyclo(2.2.1)heptadien besitzen die Doppelbindungen im endo-Dicyclopentadien. Es war demnach zu erwarten, daß ein dem Bicyclo(2.2.1)heptadien-durochinon-Nickel(0) ähnliches endo-Dicyclopentadien-durochinon-Nickel(0) existieren müßte. In der Tat wurde bei der Umsetzung von Nickeltetracarbonyl mit Dicyclopentadien (in dem exo- und endo-Form nebeneinander vorliegen) und Durochinon eine neue Verbindung gewonnen (Versuch 7e):



endo-Dicyclopentadien-durochinon-Nickel(0) läßt sich in tiefbraunen Kristallen vom Zersetzungspunkt 137°C erhalten. Die Verbindung ist ebenso stabil an der Luft wie Cyclooctadien-1.5-durochinon-Nickel(0). Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist sehr gut, in Wasser spärlich.

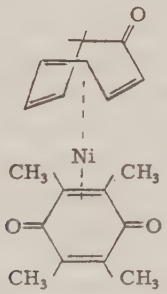
Bei der Untersuchung des magnetischen Verhaltens des endo-Dicyclopentadien-durochinon-Nickel(0) wurde erwartungsgemäß ebenfalls schwacher Paramagnetismus festgestellt.
Der Wert beträgt: μ = 1.28 μ_0.

Das IR-Spektrum zeigt die Carbonylbandes des komplex gebundenen Durochinons bei 1553 cm^{-1}, also in der gleichen Lage wie bei den Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexen der Achtring-Reihe.

Das Dipolmoment der Verbindung wurde zu $\mu = 4.23$ Debye ermittelt.
Das ^{1}H-Kernresonanz-Spektrum zeigt die Protonen des Durochinons bei 60 MHz unaufgespalten bei $\tau = 7.98$ (relative Intensität 12). Die Signale bei $\tau = 8.03$ und $\tau = 7.85$ (Intensitäten je 2) entsprechen den Protonen der Methylenbrücke und denen der Methylengruppe des Fünfrings. Die Protonen der tertiären C-Atome erscheinen bei $\tau = 7.79$ (relative Intensität 4). Die Protonen der Doppelbindungen treten im ^{1}H-Kernresonanz-Spektrum einzeln auf bei $\tau = 6.59$; $\tau = 6.29$; $\tau = 5.92$ und $\tau = 5.74$ (relative Intensität je 1).

7. Cyclooctatrienon-durochinon-Nickel(0)

Interessant erschien Cyclooctatrienon als Ligand. Cyclooctatrienon enthält eine durch eine α-Carbonylgruppe substituierte Doppelbindung wie das Acrolein, das mit Nickel einen π-Komplex, das Bis-acrolein-Nickel(0), bildet. Versuche, ein dazu analoges Bis-cyclooctatrienon-Nickel(0) darzustellen, gelangen jedoch nicht. Es zeigte sich, daß Cyclooctatrienon sich bei der Reaktion mit Nickeltetracarbonyl wie ein cyclisches Olefin verhält. Somit schien es als olefinischer Ligand in den Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexen geeignet, und bei der Reaktion analog (II) konnte das Cyclooctatrienon-durochinon-Nickel(0) erhalten werden:



Die dunkelroten Kristalle des Cyclooctatrienon-durochinon-Nickel(0) zersetzen sich bei 123-125°C. Die Verbindung ist in festem Zustand wie in Lösung beständig an der Luft. Sie löst sich nur mäßig in organischen Lösungsmitteln, besitzt aber wegen ihres stark polaren Charakters eine beträchtliche Löslichkeit in Wasser.

Die Lage der C=O-Frequenz des Durochinons im IR-Spektrum bei 1565 cm^{-1} - also nur um 12 cm^{-1} gegenüber Bis-durochinon-Nickel(0) (1577 cm^{-1}) verschoben, während bei den anderen Komplexen die Verschiebung 24 cm^{-1} beträgt -

zeigt, daß das Cyclooctatrienon einen Teil der Elektronenrückgabe aufzunehmen vermag; dies erklärt die bathochrome Verschiebung der Carbonylbande des Cyclooctatrienons um 11 cm^{-1} von 1672 cm^{-1} nach 1661 cm^{-1}.

Das Dipolmoment konnte wegen der dafür zu geringen Löslichkeit in Benzol nicht bestimmt werden.

Das ^1H-Kernresonanz-Spektrum bietet ein kompliziertes Bild. Die Protonen des Durochinons spalten bei 60 MHz in fünf Signale bei τ = 8.09; τ = 8.04; τ = 8.00; τ = 7.87 und τ = 7.75 verschiedener Intensität auf (Gesamtintensität 12). Dies ist auf die außerordentlich asymmetrische Struktur des olefinischen Liganden zurückzuführen. Die Protonen der Methylengruppe des Cyclooctatrienons spalten ebenfalls in zwei Signale bei τ = 7.04 und τ = 6.72 auf (relative Intensität je 1). Die Protonen der π-komplex gebundenen Doppelbindungen erscheinen bei τ = 6.23 und τ = 5.82 (relative Intensität je 2), die der "freien" Doppelbindung bei τ = 4.06 (relative Intensität 2).

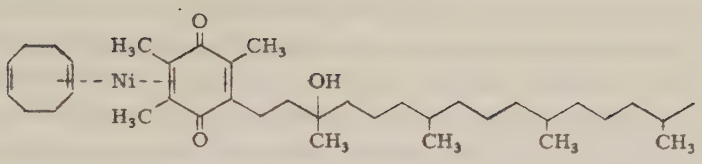
Um das unterschiedliche Verhalten der Übergangsmetalle in ihrer π-Komplex-Bildung zu untersuchen, wurde vom Cyclooctatrienon auch der Eisen-Komplex, das Cyclooctatrienon-Eisentricarbonyl, dargestellt (siehe S. 39).

8. α-Tocopherylchinon-cyclooctadien-1.5-Nickel(0)

Vitamin E, auch Antisterilitätsvitamin genannt, ist ein Gemisch verschiedener Tocopherole, die nach Zahl und Stellung der Methylgruppen im aromatischen Ring des Chromans in α-, β-, γ- und δ-Tocopherol unterschieden werden. Die Tocopherole sind leicht oxydierbar, von den dabei entstehenden Tocopherylchinonen ist das α-Tocopherylchinon, das γ-hydroxydihydrophythyl-trimethyl-p-Benzochinon, ein tetraalkyl-substituiertes p-Benzochinon.

Nach neueren Untersuchungen [11] scheint das Vitamin E auch in der Atmungskette eine Rolle zu spielen. Nach seiner Lage des Redoxpotentials, das zwischen den Potentialen der Cytochrome b und c liegt, ist es möglich, daß es als Wasserstoffüberträger wirkt.

Während bei der Reaktion von d,l-α-Tocopherylchinon mit Nickeltetracarbonyl eine unlösliche, salzartige Verbindung entsteht, die in ihrer Struktur analog dem Reaktionsprodukt von p-Benzochinon mit Nickeltetracarbonyl ist, wurde in Gegenwart von überschüssigem Cyclooctadien-1.5 ein π-Komplex isoliert (Versuch 8):



α-Tocopherylchinon-cyclooctadien-1.5-Nickel(0) ist ein tiefrotes, hochviskoses Öl, das sich erst oberhalb von 100°C langsam zersetzt. Die längere Zeit luftstabile Verbindung ist in Benzol, halogenierten Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Äthern und in Aceton löslich und in Wasser unlöslich.

Die C=O-Bande des Tocochinons verschiebt sich bei der Komplexbildung um 114 cm^{-1} von 1647 cm^{-1} nach 1533 cm^{-1}, und es treten für das symmetrisch π-komplex gebundene Cyclooctadien-1.5 charakteristische Banden bei 779, 824 und 860 cm^{-1} auf.

Das UV-Spektrum ist dem des Cyclooctadien-1.5-durochinon-Nickel(0) sehr ähnlich. Die Maxima liegen im α-Tocopherylchinon-cyclooctadien-1.5-Nickel(0) bei 432 mμ (ε_m = 840), 368 mμ (ε_m = 11 900), 308 mμ (ε_m = 7 300) und 260 mμ (ε_m = 14 200), während die des Cyclooctadien-1.5-durochinon-Nickel(0) bei 445 mμ (ε_m = 1 000), 369 mμ (ε_m = 12 000), 308 mμ (ε_m = 9 500) und 265 mμ (ε_m = 12 700) liegen.

Im ^{1}H-Kernresonanz-Spektrum erscheint das Signal der vier olefinischen Protonen des π-komplex gebundenen Cyclooctadien-1.5 bei τ = 7.72, während das seiner aliphatischen Protonen bei τ = 8.10 auftritt. Der übrige Teil des ^{1}H-Kernresonanz-Spektrums ist dem des Tocopherylchinons sehr ähnlich.

Es handelt sich um den ersten definierten π-Komplex eines Übergangsmetalls mit einem Naturstoff, der außer seinen möglichen Veränderungen im physiologischen Verhalten des Liganden auch im Hinblick auf die mögliche Cancerogenität des Nickels interessante physiologische Untersuchungen verspricht [x].

9. Trimethyl-p-benzochinon-cyclooctadien-1.5-Nickel

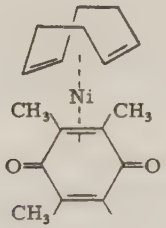
Da das Durochinon mit Nickel einen π-Komplex, das Bis-durochinon-Nickel(0), bildet, während andererseits die Dimethyl-p-benzochinone bei der Reaktion mit

---

x) Die Verbindung wird zur Zeit am MPI für Biochemie, München auf mögliche Cancerogenität untersucht.

Nickeltetracarbonyl das Nickel oxydieren, erschien das Verhalten des Trimethyl-p-benzochinons von Interesse. Trimethyl-p-benzochinon ergibt bei der Reaktion mit Nickeltetracarbonyl eine graubraune Substanz der Zusammensetzung $Ni(Trimethyl\text{-}p\text{-}benzochinon)_{ca.1}$ (Versuch 9). Die Unlöslichkeit und das magnetische Verhalten - es wurde ein Paramagnetismus von $\mu = 3.05\ \mu_0$ festgestellt - zeigen, daß auch hier Oxydation des Nickels eingetreten ist.

Führt man die Reaktion in Gegenwart von Cyclooctadien-1.5 analog (II) aus, kann man einen π-Komplex fassen (Versuch 10a):



Trimethyl-p-benzochinon-cyclooctadien-1.5-Nickel bildet rote Kristalle vom Zersetzungspunkt 118-120°C. Es ist an der Luft lange Zeit beständig. Die Verbindung löst sich in Methylenchlorid und Chloroform gut, in den übrigen organischen Lösungsmitteln nur mäßig, in Wasser dagegen beträchtlich.

Trimethyl-p-benzochinon-cyclooctadien-1.5-Nickel zeigt ebenfalls schwach paramagnetisches Verhalten. Der Paramagnetismus wurde zu $\mu = 0.95\ \mu_0$ ermittelt.

Das Dipolmoment konnte wegen der nur mäßigen Löslichkeit in Benzol nur angenähert bestimmt werden. Es beträgt $\mu = 4.78$ Debye. Der Wert ist wegen seiner großen Fehlergrenze ungenau, zeigt aber doch sicher die Erhöhung des Dipolmoments beim Übergang von Durochinon zu Trimethylchinon als Ligand.

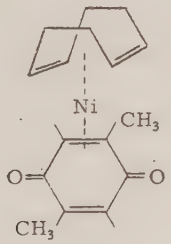
Die C=O-Bande des Trimethyl-p-benzochinons bei 1650 cm^{-1} verschiebt sich bei der Komplexbildung um 76 cm^{-1} nach 1574 cm^{-1}.

Das ^1H-Kernresonanz-Spektrum wurde in Chloroform und in Wasser aufgenommen. Es treten in der Lage der einzelnen Signale jeweils kleine Unterschiede mit der Verwendung eines anderen Lösungsmittels auf. Die Protonen der Methylgruppe des Trimethyl-p-benzochinons spalten in zwei Signale im Intensitäts-

verhältnis 3:6 auf. Sie erscheinen in Chloroform bei τ = 7.89 und τ = 7.84 und in Wasser bei τ = 7.97 und τ = 7.96. Die aliphatischen Protonen des Cyclooctadien-1.5 treten in Chloroform bei τ = 7.58 und in Wasser bei τ = 7.57 auf (relative Intensität jeweils 8). Die Signale bei τ = 6.26 (in Chloroform) und τ = 6.38 (in Wasser) mit der relativen Intensität 4 entsprechen den olefinischen Protonen des π-komplex gebundenen Cyclooctadien-1.5. Das direkt am Chinon gebundene Proton zeigt ein Signal bei τ = 4.10 in Chloroform und bei τ = 3.71 in Wasser.

10. 2.5-Dimethyl-p-benzochinon-cyclooctadien-1.5-Nickel

Die Dimethyl-p-benzochinone oxydieren bei der Reaktion mit Nickeltetracarbonyl das Nickel (als Beispiel siehe Versuch 3). Die Dimethyl-p-benzochinone können nur noch eine schwache Donorbindung ausbilden, so daß das Nickel oxydiert wird. Tritt jedoch an die Stelle eines Chinons ein Olefin, z.B. das Cyclooctadien-1.5, kann dieses mit dem Nickelatom eine Donorbindung eingehen, und es entsteht ein π-Komplex. Bei der Reaktion von 2.5-Dimethyl-p-benzochinon mit Nickeltetracarbonyl und Cyclooctadien-1.5 analog (II) entsteht das 2.5-Dimethyl-p-benzochinon-cyclooctadien-1.5-Nickel (Versuch 10b).



Die hellroten Kristalle der Verbindung sind über längere Zeit an der Luft nicht sehr stabil. Der Zersetzungspunkt liegt bei 150°C. Der Komplex löst sich nur noch spärlich in organischen Lösungsmitteln, ist aber in Wasser ausgezeichnet löslich.

2.5-Dimethyl-p-benzochinon-cyclooctadien-1.5-Nickel ist stark paramagnetisch. Der Wert beträgt μ = 2.75 μ_0 im von ferromagnetischen Verunreinigungen völlig freien Komplex.

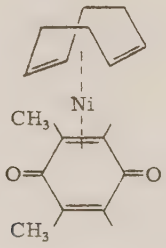
Das Dipolmoment konnte wegen der zu geringen Löslichkeit in Benzol nicht bestimmt werden.

Die Carbonylbande des 2.5-Dimethyl-p-benzochinons im Komplex liegt bei 1580 cm^{-1}, also um 84 cm^{-1} gegenüber dem freien Chinon (1664 cm^{-1}) verschoben.

Die Protonen der Methylgruppen des Chinons im Komplex ergeben im ^1H-Kernresonanz-Spektrum ein Signal der relativen Intensität 6 bei τ = 7.90. Die Signale der aliphatischen Protonen des Cyclooctadien-1.5 treten auf bei τ = 7.52 (relative Intensität 8) und die der olefinischen Protonen bei τ = 6.25 (relative Intensität 4). Das Signal der direkt am Chinon gebundenen Protonen erscheint bei τ = 3.80 mit der relativen Intensität 2.

11. 2.6-Dimethyl-p-benzochinon-cyclooctadien-1.5-Nickel

Ganz ähnlich wie das 2.5-Dimethyl-p-benzochinon verhält sich das 2.6-Dimethyl-p-benzochinon. Beide Chinone besitzen an jeder Doppelbindung je eine Methylgruppe. So überrascht es nicht, daß auch 2.6-Dimethyl-p-benzochinon bei der Reaktion mit Nickeltetracarbonyl und Cyclooctadien-1.5 analog (II) einen π-Komplex bildet (Versuch 10c):



2.6-Dimethyl-p-benzochinon-cyclooctadien-1.5-Nickel kann in braunroten Kristallen vom Zersetzungspunkt 109-110°C erhalten werden. Es löst sich ebenfalls sehr gut in Wasser, in organischen Lösungsmitteln dagegen nur wenig. Es ist an der Luft über längere Zeit hinweg ebenfalls nicht sehr beständig.

Der Paramagnetismus des Komplexes wurde zu μ = 1.52 μ_0 bestimmt. Die Substanz war ebenfalls frei von ferromagnetischen Verunreinigungen.

Die Verschiebung der C=O-Bande des 2.6-Dimethyl-p-benzochinons von 1654 cm^{-1} des freien Chinons zu 1570 cm^{-1} des komplex gebundenen beträgt 84 cm^{-1}.

Das ^{1}H-Kernresonanz-Spektrum des 2.6-Dimethyl-p-benzochinon-cyclooctadien-1.5-Nickel ist dem des 2.5-Dimethyl-p-benzochinon-cyclooctadien-1.5-Nickel sehr ähnlich. Die Protonen der Methylgruppen des Chinons zeigen ein Signal bei τ = 7.91 (relative Intensität 6), die aliphatischen Protonen des Cyclooctadien-1.5 ein Signal bei τ = 7.57 (relative Intensität 8), die olefinischen Protonen das Signal bei τ = 6.29 (relative Intensität 4) und die am Chinon gebundenen Protonen bei τ = 3.76 (relative Intensität 2).

12. Reaktion von 2.3-Dimethyl-p-benzochinon mit Nickeltetracarbonyl in Gegenwart eines Olefins

Das 2.3-Dimethyl-p-benzochinon unterscheidet sich von den beiden bereits besprochenen Dimethyl-p-benzochinonen dadurch, daß es an einer seiner Doppelbindungen zwei Methylgruppen, an der anderen dagegen keine trägt. Setzt man 2.3-Dimethyl-p-benzochinon mit Nickeltetracarbonyl und Cyclooctadien-1.5 um, so erhält man nur eine schwarze, unlösliche Substanz, das Oxydationsprodukt des Nickels. Dieses unterschiedliche Verhalten kann man so erklären:

Die Doppelbindung mit den beiden Methylgruppen kann eine normale Donorbindung ausbilden, die unsubstituierte tritt mit dem Nickelatom praktisch nicht mehr in Wechselwirkung. Die Elektronen des Nickels können nun in der Acceptorbindung in ein neues System übertragen werden, in das Buten-dion-System. Das Verhalten dieses Systems wurde an zwei Beispielen untersucht: dem 5.8.9.10-Tetrahydronaphthochinon (Diels-Alder-Produkt aus p-Benzochinon und Butadien) und dem (5.8-endo-methylen)-5.8.9.10-Tetrahydronaphthochinon (Diels-Alder-Produkt aus p-Benzochinon und Cyclopentadien). In beiden Fällen trat beim Umsatz mit Nickeltetracarbonyl Oxydation des Nickels ein. In Gegenwart von Cyclooctadien-1.5 entstanden zwar rote Lösungen eines Komplexes, doch konnten die Verbindungen wegen ihrer extremen Unbeständigkeit nicht rein isoliert werden. Das Buten(-2)dion-System besitzt eine solch große Tendenz, Elektronen aufzunehmen, daß es im Falle des 2.3-Dimethyl-p-benzochinons wegen des damit verbundenen Übergangs in das benzoide System auch in Gegenwart eines Olefins zur Oxydation des Nickels kommt.

Ebenso verhielten sich Methyl-p-Benzochinon, p-Benzochinon und Chloranil.

III. Elektronenstruktur der Chinon-Nickel(0)-Komplexe

1. Bis-durochinon-Nickel(0)

Das Säkularproblem der 8 π-Elektronen der p-Benzochinone (Symmetriegruppe D_{2h}) läßt sich in bekannter Weise zu der Summe der folgenden irreduziblen Darstellungen ausreduzieren: $A_{1u} + 3B_{1u} + B_{3g} + 3B_{2g}$ [6]; die Reihenfolge der Energien beginnend vom stabilsten Term ist $1b_{1u}$, $1b_{2g}$, $2b_{1u}$, b_{3g}, $2b_{2g}$, a_{1u}, $3b_{1u}$ und $3b_{2g}$. Der höchste besetzte Zustand gehört dabei zur Symmetriegruppe b_{3g}, der tiefste unbesetzte zur Symmetriegruppe $2b_{2g}$. Der Abstand der beiden Terme beträgt je nach Wahl des Parameters für das Coulomb- und Resonanz-Integral des Sauerstoffs bzw. der C=O-Gruppe 0.5 bis 1β.

Für die Korrelation zwischen den Metall- und Chinon-Zuständen für Übergangsmetall-Komplexe wurde von D.A. BROWN ein Verfahren angegeben [12]. Der größte Beitrag zur gesamten Bindungsenergie wird durch die Wechselwirkung des Paares der $3d_{xz} \pm 4p_x$-Mischfunktionen mit den b_{3g}-Zuständen der Chinon-Moleküle verursacht. Diese Bindung führt zu einer negativen Aufladung des Zentralatoms, ähnlich wie die etwas schwächere Wechselwirkung der besetzten $1b_{1u}$- und $2b_{1u}$-Zustände mit den $4p_z \pm 4s$-Mischfunktionen. Diese Aufladung kann durch die Wechselwirkung der schwach bindenden, unbesetzten $2b_{2g}$-Zustände mit dem $3d_{yz} \pm 4p_y$-Hybridpaar des Nickelatoms auf die Chinonmoleküle übertragen werden. Eine weitere Möglichkeit der Elektronenrückgabe-Bindung bestünde in der Kombination des $3d_{x^2-y^2}$-Orbitals mit dem $3b_{1u}$-Zustand, doch ist diese Art der Bindung ähnlich wie die Wechselwirkung des a_{1u}-Zustandes mit dem $3d_{xy}$-Orbital in erster Näherung zu vernachlässigen. Das $3d_{z^2}$-Orbital schließlich nimmt an der Bindung der beiden Chinonmoleküle nicht wesentlich teil.

Im folgenden wurde eine etwas andere, übersichtlichere Darstellung gewählt, die sich nur darin unterscheidet, daß auf die Hybridisierung der 3d- mit den 4p-Zuständen verzichtet wird. d, p-Hybridorbitale ergeben zwar wegen der wesentlich besseren Überlappung mit den Chinonzuständen erheblich größere Bindungsenergien, andererseits ist zur Hybridisierung eine beträchtliche Promotionsenergie aufzuwenden, deren Differenz wohl ziemlich genau die Bindungsenergien des nicht hybridisierten Systems ergibt, so daß beide Darstellungen äquivalent sind.

Für die Symmetrieklassifizierung der möglichen Orbitalwechselwirkungen wurde eine Tabelle erstellt; für die g-Gruppe gilt: $\Phi_{ig} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_i' + \Phi_i'')$; für die u-Gruppe gilt: $\Phi_{iu} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_i' - \Phi_i'')$.

Tabelle 2

Symmetrieklassifizierung der möglichen Orbitalwechselwirkungen in Nickel(0)-Chinon-Komplexen

g-Gruppe	Nickelorbitale	Bindungstyp
Φ $3b_{2g}$		energetisch ungünstig
Φ $3b_{1u}$	$3d_{x^2-y^2}$	ϑ (schwach)
Φ a_{1u}	$3d_{xy}$	ϑ (schwach)
Φ $2b_{2g}$	$3d_{yz}$	π
Φ b_{3g}	$3d_{xz}$	π
Φ $2b_{1u}$	$4s$, $3d_{z^2}$	σ
Φ $1b_{2g}$		energetisch ungünstig
Φ $1b_{1u}$	$4s$, $3d_{z^2}$	σ (schwach)
u-Gruppe		
Φ $3b_{2g}$		
Φ $3b_{1u}$		
Φ a_{1u}		
Φ $2b_{2g}$	$4p_y$	π
Φ b_{3g}	$4p_x$	π
Φ $2b_{1u}$	$4p_z$	σ
Φ $1b_{2g}$		
Φ $1b_{1u}$		

Die Koordinatenachsen wurden wie folgt gewählt: Die Nickel-Ligand-Achse ist die z-Achse, die durch die beiden Carbonylgruppen eines Chinons gedachte Achse ist die y-Achse, die dazu senkrechte die x-Achse.

Den größten Beitrag zur Bindung liefern wohl die beiden Wechselwirkungen vom π-Typ der g-Gruppe. Für die ϑ- und σ-Wechselwirkungen ist die Überlappung in der g-Gruppe verhältnismäßig gering, in der u-Gruppe die energetische Lage ungünstig.

Die Überlegungen nach der MO-Theorie lassen sich in einem qualitativen MO-Diagramm wiedergeben.

Von den Chinonzuständen wird der b_{3g}-Zustand stabilisiert, der $2b_{2g}$-Zustand labilisiert. Alle übrigen Chinonzustände ändern sich nur sehr wenig oder über haupt nicht. Von den Nickelzuständen wird im wesentlichen der 4s- und der $3d_{xz}$-Zustand labilisiert, der $3d_{yz}$-Zustand stabilisiert; bei den übrigen Orbitalen tritt nur geringe Veränderung ein.

2. Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexe

In erster Näherung kann man die Wechselwirkung des Olefins mit dem Nickelatom als Wechselwirkung eines Systems isolierter, paralleler Doppelbindungen mit der Gesamtsymmetrie D_{2h} ansehen. Das Säkularproblem der vier 2p-Zustände läßt sich in die irreduziblen Komponenten a_{1u}, b_{1u}, b_{2g} und b_{3g} aufspalten. Die Energiewerte wären $\pm 1\beta$, entsprechend der Grundannahme, daß es sich um isolierte Doppelbindungen handelt. Die möglichen Wechselwirkungen werden in einer Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 3

Mögliche Orbitalwechselwirkungen zwischen Olefin und Nickelatom in den Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexen

Olefin-Orbital	Nickel-Orbital	Bindungstyp
b_{3g}	$3d_{xz}$	π
b_{1u}	4s	σ
a_{1u}	$3d_{xy}$	ϑ (schwach)
b_{2g}	$3d_{yz}$	π (schwach)

Das Olefin geht mit dem Nickelatom in erster Näherung nur Donorbindungen ein. Die Elektronenrückgabe-Wechselwirkung kann wegen der energetisch ungünstigen Lage der antibindenden Zustände des Olefins vernachlässigt werden.

Auch für die Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexe sind die Verhältnisse in einem qualitativen MO-Diagramm wiedergegeben.

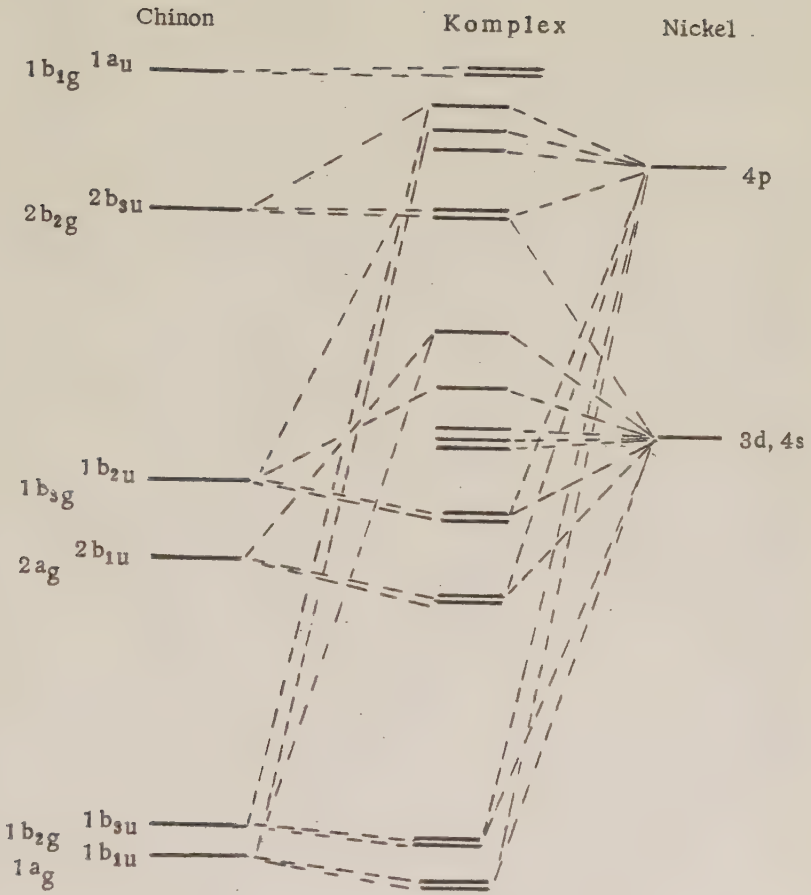


Abb. 1 Qualitatives MO-Diagramm
von Bis-durochinon-Nickel(0)

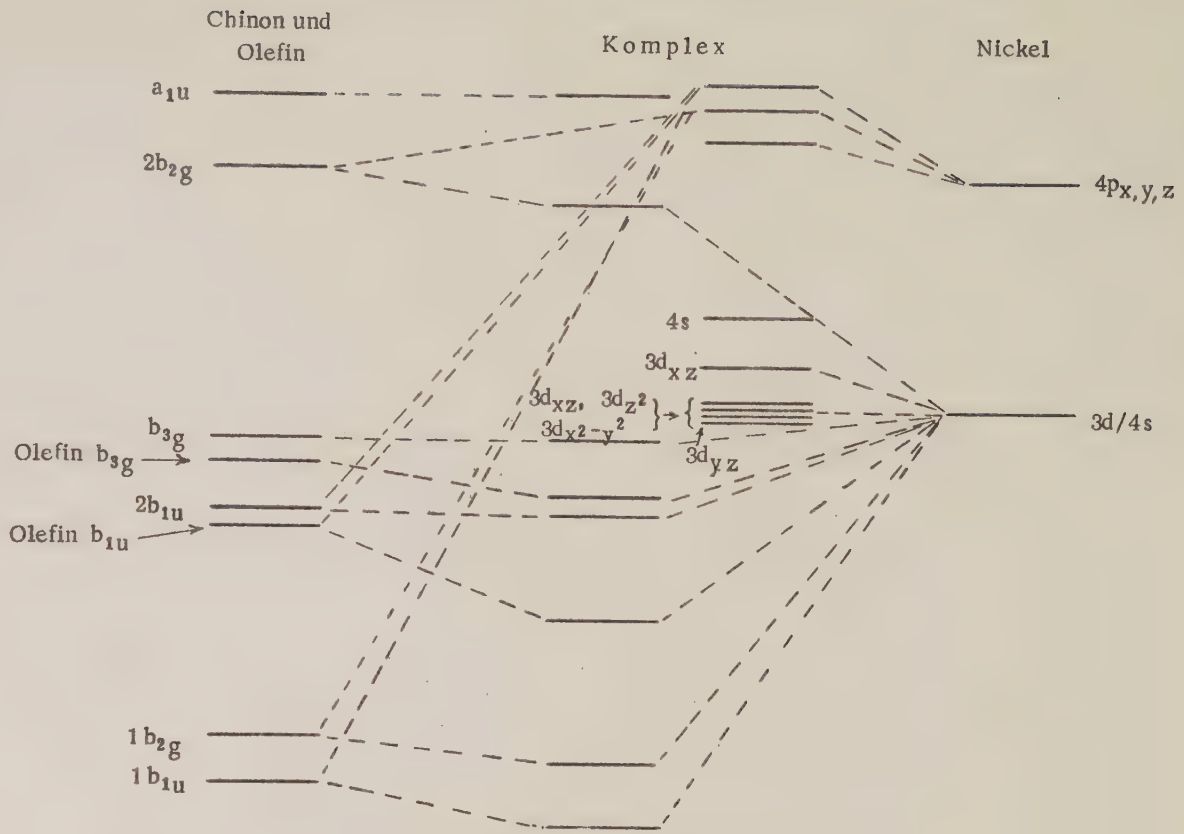


Abb. 2 Qualitatives MO-Diagramm
der Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexe

3. Die Bedeutung des Coulomb-Terms

Im Wechselspiel von Donor- und Acceptor-Bindung ist die absolute Lage der Metall- und Ligand-Coulombterme von entscheidender Bedeutung. Sie entscheidet darüber, ob eine Komplexverbindung vom Typ des Bis-durochinon-Nickel(0) entstehen kann oder ob eine Oxydation des Nickelatoms erfolgt.

Ist der Chinon-Coulombterm so groß, daß das unbesetzte $2b_{2g}$-Orbital nahe der Energie der 3d, 4s-Zustände des Nickelatoms zu liegen kommt, wird die Wechselwirkung des besetzten b_{3g}-Orbitals mit diesen Nickelorbitalen geringer, so daß es hauptsächlich zur Ausbildung der Acceptor-Bindung kommt. Die Elektronen treten vollständig in den Liganden über, das Chinon rehybridisiert sich unter Ausbildung des benzoiden Zustandes, und das Nickelatom wird ionisiert. In einem solchen Fall ist also keine Bildung einer Verbindung Bis-chinon-Nickel(0) zu erwarten.

Die Einführung von Methylgruppen in ein ungesättigtes organisches Molekül bewirkt stets die Verringerung der Coulomb-Terme der Olefin-Kohlenstoffatome. Die quantitative Änderung läßt sich durch die Unterschiede der Ionisations-Potentiale zeigen. Die höchsten besetzten Zustände des Chinons (im Chinon liegen die n(0)-Zustände noch höher) und des Benzols besitzen dieselbe Symmetrie. Wie einfache Überlegungen nach der MO-Theorie zeigen [13], kommt diesen Zuständen in erster Näherung gleiche Energie zu; man darf das Ionisations-Potential entsprechend substituierter Benzolderivate näherungsweise dem Ionisations-Potential der b_{3g}-Zustände der Chinone gleichsetzen. Abb. 3 zeigt die Änderung der Chinon-Coulombterme mit der Methylsubstitution.

Die Anhebung der Chinon-Zustände durch Methylsubstitution bewirkt nun offenbar, daß im Falle des Durochinons die Zustände des Nickelatoms günstig zwischen dessen b_{3g}- und $2b_{2g}$-Zustände fallen.

In einem idealen π-Komplex mit völligem Ausgleich der Donor- und Acceptor-Bindungen sollte dies zu einer vollständigen Neutralisierung des Komplexmoleküls führen. Die Betrachtung der C=O-Frequenz von Bis-durochinon-Nickel(0) im IR-Spektrum lehrt jedoch, daß der Anteil der Elektronenrückgabe-Bindung in diesem Komplex schon etwas größer ist als der der koordinativen π-Bindung; die C=O-Frequenz ist im Vergleich zum freien Durochinon (1629 cm^{-1}) um 52 cm^{-1} kleiner, d.h. die C=O-Bindung ist im Nickelkomplex stärker polarisiert als im freien Durochinon.

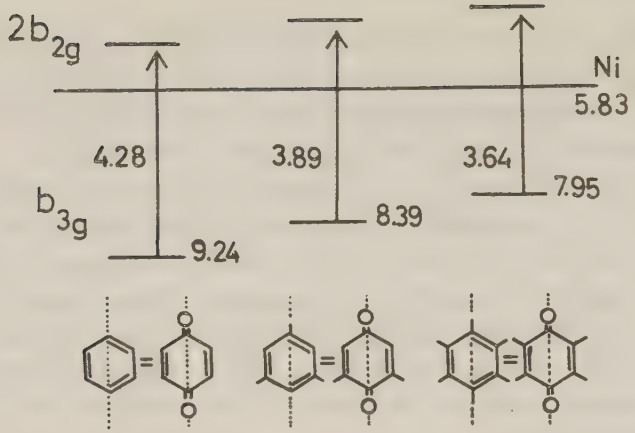


Abb. 3 Änderung des Ionisationspotentials mit der Substitution durch Methylgruppen

Die Werte der Ionisations-Potentiale betragen für spingepaartes Nickel 5.83 eV [16], für Benzol 9.24 eV [17], für Mesitylen 8.39 eV [17] und für Hexamethylbenzol 7.95 eV [18]. Die Werte für die antibindenden Zustände wurden den UV-Spektren entnommen.

Während im Falle des Durochinons durch die Kombination der entsprechenden Ligand- und Metall-Zustände neue stabilisierte bindende Orbitale entstehen, überwiegt bei den anderen Chinonen mit geringerer Methylsubstitution immer mehr der Anteil der Acceptor-Bindung. Bei normalen π-Komplexen der Übergangsmetalle würde man in einem solchen Falle eine Negativierung des Liganden und eine Positivierung des Metalls erwarten. Bei den Chinonen führt die Aufnahme von Elektronen unter Energieabgabe zum aromatischen System, was dann einen Redox-Vorgang darstellt.

Entsprechend der Bedeutung der absoluten Lage der Coulomb-Terme wurde festgestellt, daß bei den Umsetzungen von Durochinon mit den Carbonylverbindungen des Kobalts, Eisens, Mangans und Molybdäns stets Oxydation eintrat.

In den Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexen geht das Olefin fast ausschließlich Donorbindungen ein. Die dadurch hervorgerufene negative Aufladung des Nickelatoms kann nunmehr voll von dem Chinon-Molekül aufgenommen werden;

das bedeutet, daß in diesen Komplexen keine Positivierung des Nickelatoms mehr eintritt.

Dies erklärt auch die Existenz der Olefin-chinon-Nickel(0)-Komplexe des Trimethyl-p-benzochinons, 2.5-Dimethyl-p-benzochinons und 2.6-Dimethyl-p-benzochinons.

Eine Bestätigung findet diese Anschauung in der Betrachtung der C=O-Bande des Chinons im IR-Spektrum; während die Verschiebung im Bis-durochinon-Nickel(0) 52 cm^{-1} beträgt, ist sie in den Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexen mit 76 cm^{-1} um weitere 24 cm^{-1} vergrößert. In den Komplexen der Dimethyl-p-benzochinone beträgt sie sogar 86 cm^{-1}.

Die hierdurch zum Ausdruck kommende Tatsache, daß sich die Elektronendichte am Chinonmolekül etwas erhöht, sich am Donor-Olefinmolekül etwas erniedrigt, d.h. eine permanente Ladungstrennung, wird bestätigt durch das Ergebnis der Dipolmessung, die einen Betrag von 3.47 bis 4.30 Debye ergibt. Auch die Wasserlöslichkeit der Verbindungen steht damit im Zusammenhang: Das Tetramethylcyclopentadienon-cyclopentadienyl-Kobalt [14] ist ebenfalls wasserlöslich und zeigt die C=O-Frequenz bei 1570 cm^{-1}. Für diese Verbindung wurde bereits von STERNBERG und WENDER [15] eine ähnliche semi-ionische Struktur vorgeschlagen.

Ein weiterer Hinweis auf die große Bedeutung der Absolutlage der Coulomb-Terme, die durch die Methylsubstitution gegeben ist, ergab sich aus den Umsetzungen anders substituierter Chinone, wie z.B. Chloranil, mit Nickeltetracarbonyl und Cyclooctadien-1.5. Auch in diesen Fällen wurde stets Oxydation des Nickels beobachtet.

Die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in den Chinon-Nickel-Komplexen, wie sie im einzelnen ausführlich dargelegt wurde, betrachtet nur die kovalente Bindung. Sie ist in dieser Form für die Durochinon-Nickel(0)-Komplexe weitgehend gültig. Die theoretische Behandlung des magnetischen Verhaltens erfordert jedoch, vor allem bei den Chinon-Nickel-Komplexen des Trimethyl-p-benzochinons und der Dimethyl-p-benzochinone, auch die Berücksichtigung ionischer Zustände bei der Beschreibung der Bindung. Dies wird im folgenden Abschnitt ausführlich besprochen werden.

4. Die Symmetriebedingung für den olefinischen Liganden

Für die Wahl des olefinischen Liganden in den Olefin-chinon-Nickel(0)-Komplexen wurde eine Symmetriebedingung festgestellt: Die Olefine müssen eine parallele oder zumindest fast parallele Lage ihrer Doppelbindungen besitzen. Cyclooctatetraen, Cyclooctatrien-1.3.5, Cyclooctadien-1.5, Bicyclo(2.2.1)heptadien, endo-Dicyclopentadien und Cyclooctatrienon entsprechen dieser Bedingung. In Übereinstimmung damit konnten mit Butadien, Cyclopentadien, Cyclohexadien-1.3, 4-Vinylcyclohexen, Divinyl-Benzol, Cyclooctadien-1.3 und all-trans-Cyclododekatrien-1.5.9 keine Komplexe erhalten werden.

Dies kann man auf eine bereits durch den Chinon-Liganden festgelegte Hybridisierung des Nickelatoms zurückführen. Olefine anderer Symmetrie besitzen eine weniger günstige Überlappung mit dem Nickelatom, so daß die Anlagerung eines Olefins mit derselben Symmetrie begünstigt ist.

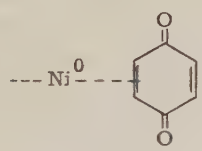
Die ausgeprägte Hybridisierung des Nickelatoms wird verursacht durch die starke Lokalisation der Doppelbindungs-Elektronen des Chinons; diese wiederum kommt durch die Donorwechselwirkung zustande. Die starke Lokalisation der Doppelbindungs-Elektronen des Chinons - hervorgerufen durch die besonders ausgeprägte Donorbindung wegen der günstigen Lage der Coulomb-Terme - ist mitverantwortlich für die geringe Tendenz des Durochinons zur Rehybridisierung in den benzoiden Zustand im Bis-durochinon-Nickel(0).

IV. Magnetisches Verhalten der Chinon-Nickel-Komplexe

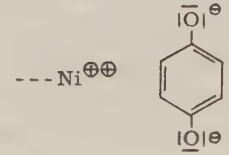
Die Chinon-Nickel-Komplexe zeigen alle mehr oder weniger starken Paramagnetismus. Die Annahme, daß dies auf zwei nahe benachbarte Zustände des Nickelatoms zurückzuführen sei, von denen einer besetzt und der andere unbesetzt sei, erweist sich als nicht richtig: Die Berechnung der hier in Frage kommenden Nickel-Zustände ($3d_{xz}$ und 4s) ergibt eine Energiedifferenz von etwa 1.5 eV, während für eine thermische Besetzung des höheren unbesetzten Zustandes die Energiedifferenz der beiden Terme die Größenordnung von kT (etwa 0.02 eV) nicht übersteigen dürfte.

Führt man zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse zusätzlich einen Anteil ionogener Bindung ein, würde dies einen mehr oder weniger großen Anteil des Spin-entkoppelten Nickels am Grundzustand bedeuten; und der Paramagnetismus

fände eine zwanglose Deutung. Dies hat die Beteiligung zweier, mehr oder weniger degenerierter, Molekülzustände am Grundzustand zur Folge, die sich durch die Formeln I und II am besten wiedergeben lassen:



I



II

Eine Stütze findet diese Anschauung in der Temperaturunabhängigkeit des magnetischen Moments.

II ist mit einem Übergang zweier Elektronen vom Nickel zum Chinon verbunden. Daß es sich tatsächlich nicht um einen Einelektronenübergang handelt, der zu einem Semichinon-Radikal führen würde, läßt sich einmal beweisen durch das Fehlen jeglicher Signale im ESR-Spektrum und zum anderen durch den maximalen Wert für den Paramagnetismus, der beim 2.5-Dimethyl-p-benzochinon-cyclooctadien-1.5-Nickel mit 2.75 μ_0 auftritt (dieser Wert fällt nahezu mit dem theoretischen Wert für Ni^{II} zu 2.83 μ_0 zusammen).

Von Interesse ist die verschiedene Größe des magnetischen Moments. Bis-durochinon-Nickel(0) hat mit etwa 0.4 μ_0 das kleinste Moment. Da die Acceptoreigenschaften des Chinons die Donoreigenschaften überwiegen, das Nickelatom bereits im kovalenten Bindungsmodell an Elektronen verarmt, kann sich hier die ionogene Bindung unter gleichzeitiger Erhaltung eines Restes an kovalenter Bindung, d.h. ohne völlige Ionisation des Nickelatoms (wie sie schon beim Trimethyl-p-benzochinon auftritt) kaum ausbilden. Im Gegensatz dazu wird der teilweise Elektronenübergang vom Nickel zum Durochinon in den Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexen durch die Donorbindung des Olefins kompensiert und der Anteil ionogener Bindung erhöht sich. Dementsprechend ist das magnetische Moment in diesen Verbindungen größer. Die absolute Größe der magnetischen Momente zeigt aber an, daß die kovalente Bindung in den Durochinon-Nickel(0)-Komplexen stark überwiegt, so daß sie als Komplexe des nullwertigen Nickels formuliert werden müssen.

Mit zunehmender Verringerung der Anzahl an Methylsubstituenten des Chinons erhöht sich das magnetische Moment des Komplexes, wie Tab. 4 angibt.

Tabelle 4

Paramagnetische Momente der Cyclooctadien-1.5-chinon-Nickel(0)-Komplexe

Chinon	μ [μ_0]
Durochinon	0.7
Trimethyl-p-benzochinon	0.95
2.6-Dimethyl-p-benzochinon	1.52
2.5-Dimethyl-p-benzochinon	2.75

Die Verringerung der Zahl der Methylsubstituenten am Chinon erhöht den Coulomb-Term des Chinons und damit auch die Elektronenaffinität des Chinons relativ zum Nickel. Der ionogene Bindungsanteil gewinnt zunehmend an Bedeutung, so daß man im Grenzfall des 2.5-Dimethyl-p-benzochinon-Komplexes bereits von einer Nickel(II)-Verbindung sprechen müßte, in der aber im Gegensatz zu den unter B I besprochenen Substanzen noch kovalente Bindungsanteile vorhanden sind.

Für die physikalischen Eigenschaften ergeben sich aus dieser Betrachtung einige Konsequenzen, die vom Experiment voll erfüllt werden: Mit der Zunahme des magnetischen Moments der Verbindungen in Tab. 4, das den Anteil ionogener Bindung angibt, nimmt nicht nur das Dipolmoment, sondern auch die Wasserlöslichkeit der Komplexe zu.

Daß einer Formulierung gemäß I und II tatsächlich Realität zukommt, läßt sich chemisch zeigen: Setzt man zur wässrigen (bzw. wässrig/alkoholischen) Lösung der Komplexe Diacetyldioxim zu, fällt im Falle der Dimethyl-p-benzochinon-Komplexe augenblicklich Bis-diacetyldioxim-Nickel aus, während die Lösungen der Durochinon-Nickel(0)-Komplexe längere Zeit unverändert bleiben. Der Trimethyl-p-benzochinon-Komplex nimmt erwartungsgemäß eine Mittelstellung ein.

V. UV-Spektren der Chinon-Nickel(0)-Komplexe

Die Abbildungen 4 bis 6 zeigen die UV-Spektren der Chinon-Nickel(0)-Komplexe. In Tab. 5 sind die Maxima und ihre Zuordnung zu den Elektronen-Übergängen wiedergegeben. Die Spektren gestatten einen tiefen Einblick in die Elektronen-Struktur der Komplexe und stehen in Übereinstimmung mit den qualitativen MO-Diagrammen, wie sie Abb. 1 und Abb. 2 wiederspiegeln. Eine quantitative Berechnung ist nur schwer durchzuführen und würde den Rahmen dieser Arbeit übersteigen.

Der b_{3g}-$2b_{2g}$-Übergang erfährt im Komplex eine starke Verschiebung zu niedrigeren Wellenlängen; der Energieunterschied dieser Terme wird um 0.2 bis 0.6 eV angehoben. Dies erklärt sich mit der großen Stabilisierung des b_{3g}-Terms und der nur sehr schwachen (vergleiche unten) Labilisierung des $2b_{2g}$-Zustandes. Die starke Stabilisierung des b_{3g}-Zustandes entspricht seiner starken Donor-Wechselwirkung mit dem Nickelatom.

Die n-$2b_{2g}$-Übergänge bleiben in ihrer Lage nahezu gleich. Die Veränderungen der hier in Betracht kommenden Zustände sind komplizierter Natur. Der n(0)-Zustand erfährt wegen der mehr oder weniger stark ausgeprägten Rehybridisierung des chinoiden zum benzoiden Zustand (entsprechend dem Anteil an ionogener Bindung im Komplex) eine kleine Anhebung seiner Energielage. Die damit verbundene Polarisation der C=O-Gruppe kann, wie bereits erwähnt, im IR-Spektrum festgestellt werden. Die Wechselwirkung des $2b_{2g}$-Zustandes mit dem $3d_{yz}$-Orbital des Nickels würde eine starke Anhebung dieses unbesetzten Chinon-Orbitals bedeuten, doch führt die Einbeziehung der Wechselwirkung mit dem $4p_y$-Orbital des Nickels zu einer nur geringfügig veränderten Lage des $2b_{2g}$-Zustandes.

In Übereinstimmung damit steht auch die nur sehr geringfügige Verschiebung in der Lage des $2b_{1u}$-$2b_{2g}$-Übergangs. Sie ist nur auf die relativ sehr geringe Anhebung des $2b_{2g}$-Zustandes zurückzuführen. Der $2b_{1u}$-Term ändert seine Lage praktisch nicht. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß die Elektronen des $2b_{1u}$-Zustandes praktisch keine Donor-Wechselwirkung eingehen. Diese wird fast ganz von den Elektronen des b_{3g}-Zustandes bestritten. Somit tragen im Bis-durochinon-Nickel(0) nur 4 Elektronen zur Donor-Bindung bei.

Tabelle 5

Übersicht über die Absorptions-Maxima im UV-Spektrum der Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexe (in Alkohol)

Verbindung	Lage (mμ), Energie (eV) und molare Extinktion der Maxima						
	n-π^*	3d, 4s-$2b_{2g}$ (CT)	CT des olef. Liganden	b_{3g}-$2b_{2g}$	$2b_{1u}$-$2b_{2g}$	π-π^* des olef. Liganden	(3d, 4s-a_{1u})
Durochinon	445 (2.78) ε = 30	---	---	340 (3.65) ε = 155	269 (4.62) ε = 14400	---	---
Bis-durochinon-Nickel(0)	---	398 (3.12) ε = 3100	---	307 (4.05) ε = 1550	266 (4.68) ε = 5600	---	225 (5.52) ε = 5600
Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0)	460 (2.70) ε = 800	361 (3.43) ε = 14000	---	303 (4.10) ε = 8400	265 (4.69) ε = 11200	---	233 (5.33) ε = 15600
Cyclooctatrien-1.3.5-durochinon-Nickel(0)	455 (2.73) ε = 850	365 (3.40) ε = 14400	---	298 (4.16) ε = 9200	268 (4.63) ε = 10600	---	228 (5.45) ε = 17300
Cyclooctadien-1.5-durochinon-Nickel(0)	445 (2.78) ε = 1000	369 (3.37) ε = 12000	---	308 (4.03) ε = 9600	265 (4.69) ε = 12700	---	233 (5.33) ε = 15000
Bicyclo(2.2.1)heptadien-durochinon-Nickel(0)	---	390 (3.18) ε = 8200	---	309 (4.02) ε = 11200	267 (4.65) ε = 8500	---	234 (5.30) ε = 15300
endo-Dicyclopentadien-durochinon-Nickel(0)	460 (2.70) ε = 900	375 (3.31) ε = 11700	---	322 (3.86) ε = 9400	268 (4.63) ε = 12800	---	227 (5.48) ε = 16600
Cyclooctatrienon-durochinon-Nickel(0)	---	393 (3.16) ε = 10000	359 (3.46) ε = 13900	292 (4.25) ε = 16700	267 (4.66) ε = 30200	260 (4.78) ε = 29600	218 (5.69) ε = 13300

Im Bis-durochinon-Nickel(0), Cyclooctatrienon-durochinon-Nickel(0) und Bicyclo(2.2.1)heptadien-durochinon-Nickel(0) konnte der n-π^*-Übergang nicht mit Sicherheit aufgefunden werden, da er von der CT-Bande überdeckt wird.

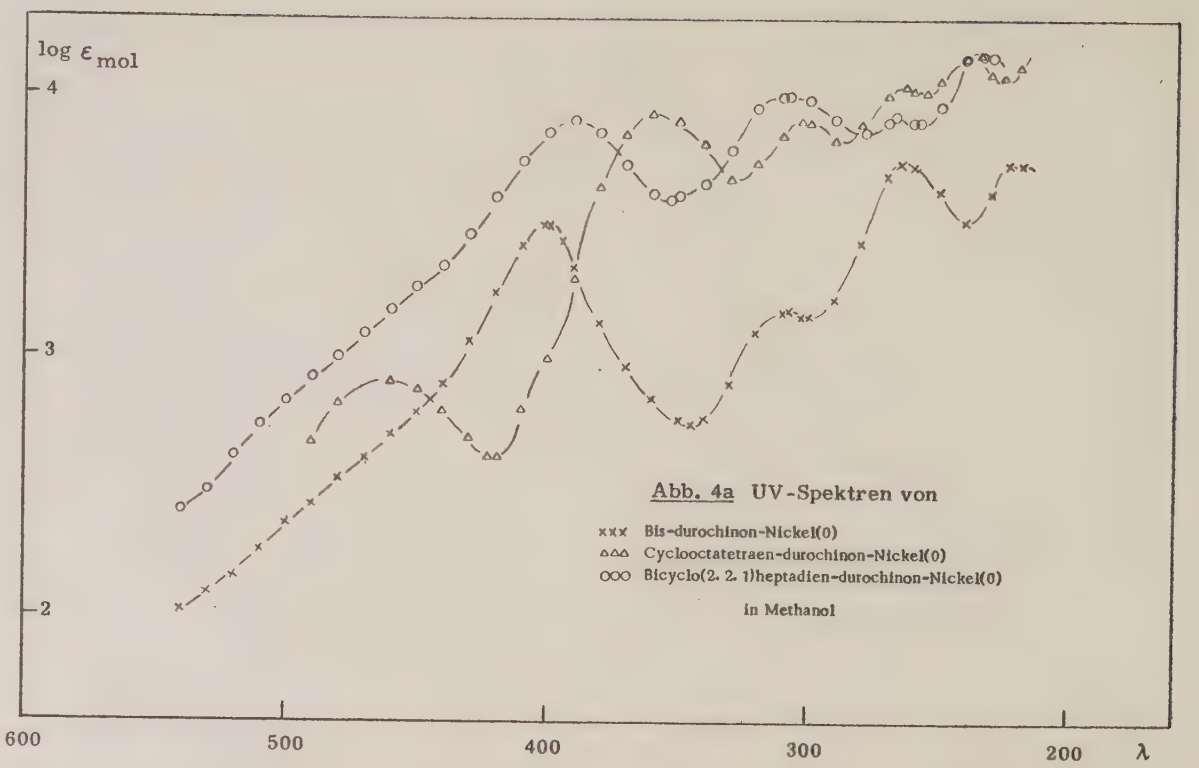
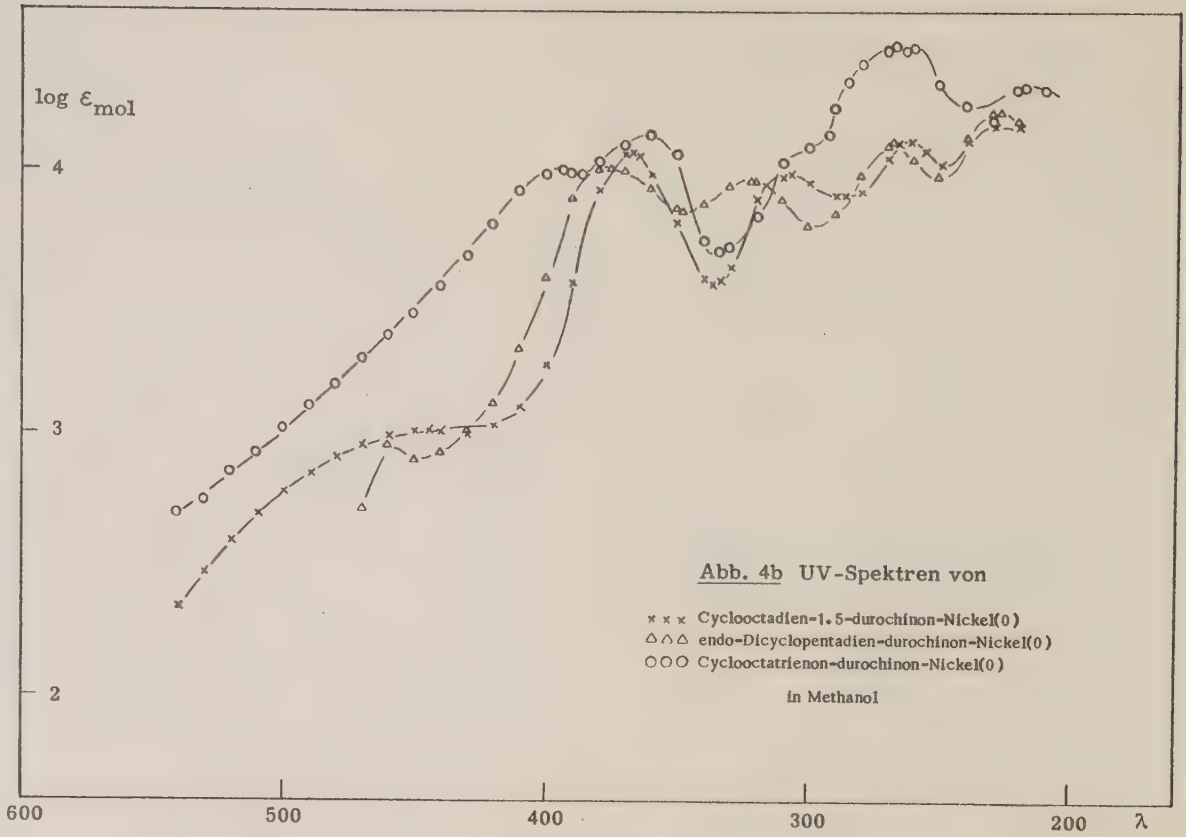


Abb. 4a UV-Spektren von

xxx Bis-durochinon-Nickel(0)
ΔΔΔ Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0)
OOO Bicyclo(2. 2. 1)heptadien-durochinon-Nickel(0)

in Methanol


log ε_{mol}
4
3
2
600
500
400
300
200
λ
Abb. 4b UV-Spektren von
× × × Cyclooctadien-1.5-durochinon-Nickel(0)
△△△ endo-Dicyclopentadien-durochinon-Nickel(0)
○○○ Cyclooctatrienon-durochinon-Nickel(0)
in Methanol

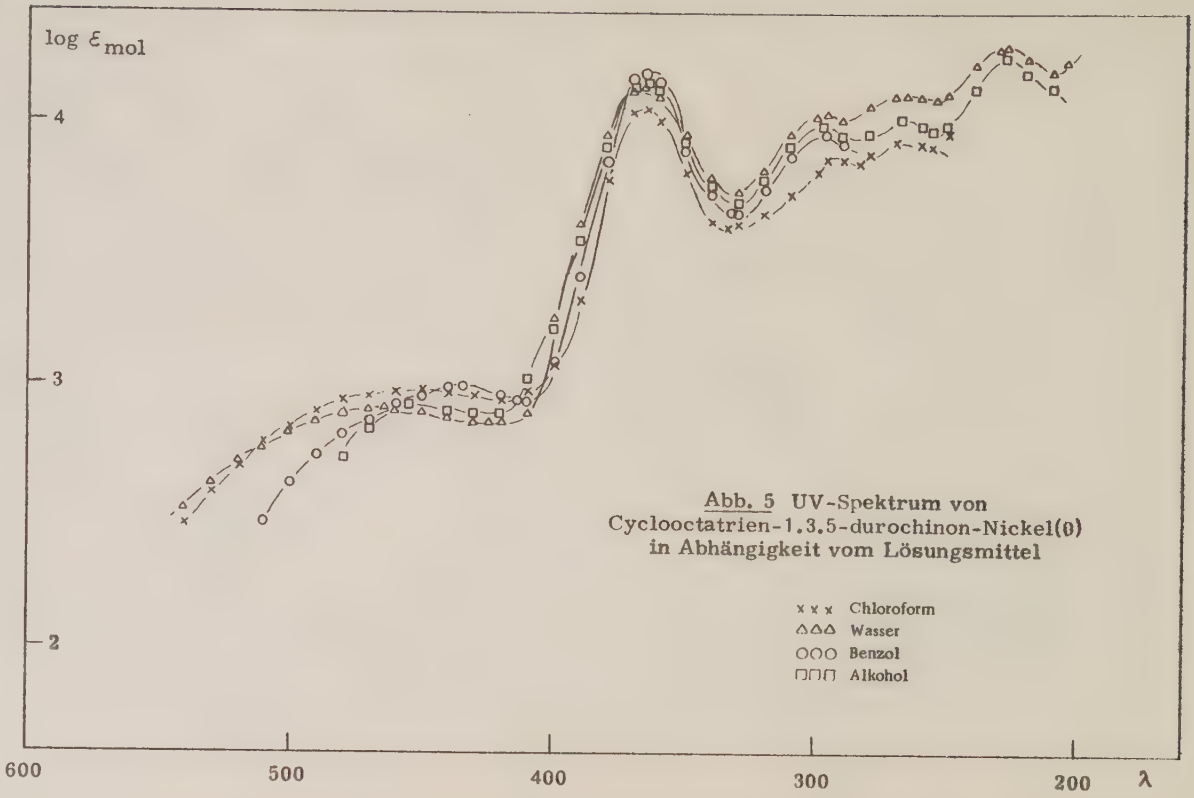
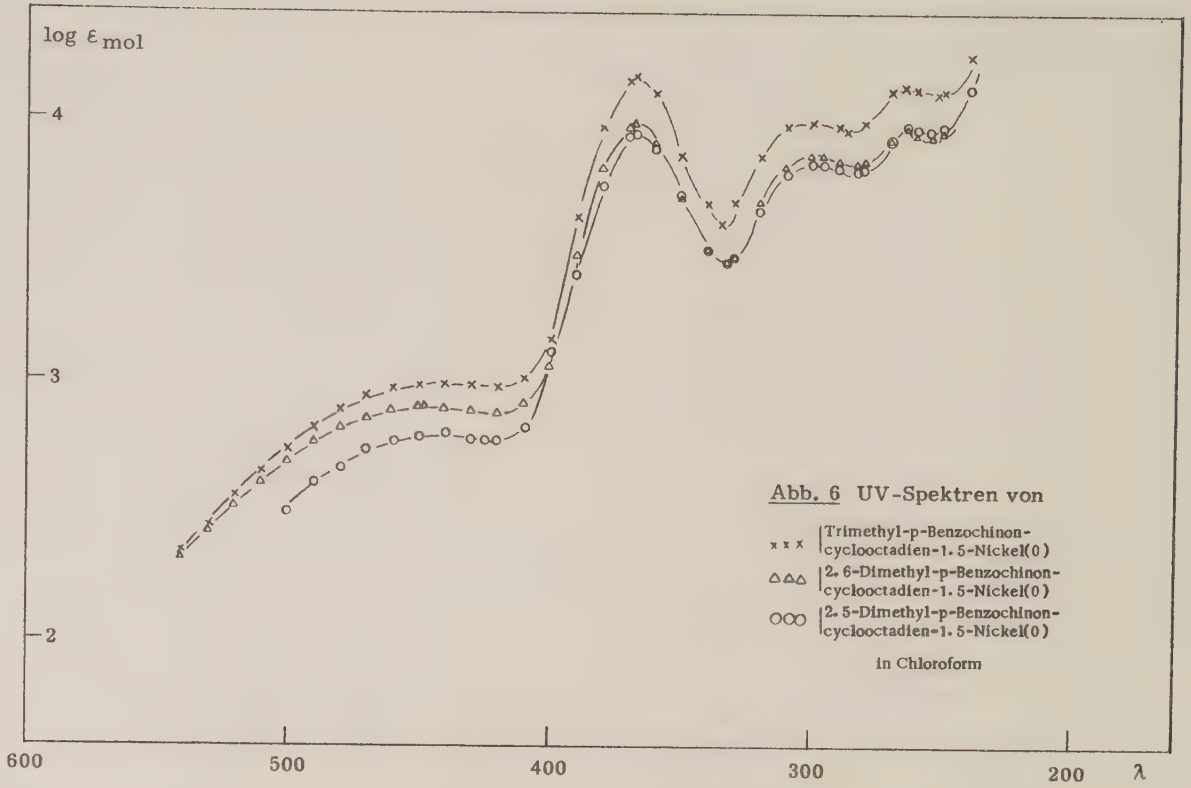


Abb. 5 UV-Spektrum von
Cyclooctatrien-1.3.5-durochinon-Nickel(0)
in Abhängigkeit vom Lösungsmittel


log ε mol
4
3
2
600
500
400
300
200
λ
Abb. 6 UV-Spektren von
xxx Trimethyl-p-Benzochinon-cyclooctadien-1.5-Nickel(0)
ΔΔΔ 2.6-Dimethyl-p-Benzochinon-cyclooctadien-1.5-Nickel(0)
OOO 2.5-Dimethyl-p-Benzochinon-cyclooctadien-1.5-Nickel(0)
in Chloroform

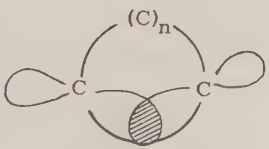
Eine neue Bande im UV-Spektrum findet sich zwischen 360 und 400 mμ. Sie ist einem Elektronenübergang vom Nickel zum Chinon-Liganden zuzuordnen, einen "Charge-Transfer"-Übergang (CT). In diesem Falle treten Elektronen von den weitgehend am Nickel lokalisierten 3d, 4s-Zuständen in den weitgehend am Chinon lokalisierten $2b_{2g}$-Zustand über. Die Lage der CT-Bande weist einen charakteristischen Verlauf mit den Eigenschaften des Zweitliganden auf, wie Tab. 6 zeigt.

Tabelle 6

Lage der CT-Bande in der Abhängigkeit vom Zweitliganden in den Durochinon-Nickel(0)-Komplexen

Zweitligand	CT-Bande
Durochinon	398
Cyclooctatrienon	393
Bicyclo(2.2.1)heptadien	390
endo-Dicyclopentadien	375
Cyclooctadien-1.5	369
Cyclooctatrien-1.3.5	365
Cyclooctatetraen	361

Je stärker in diesen Komplexen der Zweitligand zur Ausbildung einer Elektronenrückgabe-Bindung befähigt ist, desto geringer gestaltet sich die Labilisierung des $2b_{2g}$-Zustandes des Chinons. Durochinon besitzt die stärkste Acceptorwirkung, beim Cyclooctatrienon ist sie geringer, am geringsten bei den übrigen Olefinen. Die Reihenfolge der Acceptorwirkung in diesen Olefinen wird bestimmt durch ihre Fähigkeit zur Ausbildung einer transannularen Wechselwirkung:



Entscheidend dafür ist die sterische Anordnung, d.h. die Entfernung der beiden Doppelbindungen. Im Bicyclo(2.2.1)heptadien ist die Entfernung am kleinsten, sie nimmt über endo-Dicyclopentadien, Cyclooctadien-1.5 und Cyclooctatrien-1.3.5 zum Cyclooctatetraen hin zu.

Im Cyclooctatrienon-durochinon-Nickel(0) sind zwei weitere Banden festzustellen. Die erste Bande bei 359 mμ ist einem CT-Übergang in das π^*-Orbital des Cyclooctatrienons zuzuordnen. Die zweite Bande zeigt einen auf 260 mμ verschobenen π-π^*-Übergang des Cyclooctatrienons. Die Verschiebung um 24 mμ (284 mμ im freien Cyclooctatrienon) ist wiederum die Folge einer starken Stabilisierung des π-Terms und einer Labilisierung des π^*-Terms.

In allen Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexen tritt eine Bande um 225 mμ auf. Sie wird mit Vorbehalt einem 3d, 4s-a_{1u}-Übergang zugeordnet.

Die Lage der Maxima der Olefin-chinon-Nickel(0)-Komplexe des Trimethyl-p-benzochinons, 2.5-Dimethyl-p-benzochinons und 2.6-Dimethyl-p-benzochinons und deren molare Extinktionen sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Tabelle 7

UV-Spektren der Cyclooctadien-1.5-chinon-Nickel(0)-Komplexe des Trimethyl-p-benzochinons, 2.5-Dimethyl-p-benzochinons, und 2.6-Dimethyl-p-benzochinons

Verbindung	n - π^*	CT	b_{3g}-$2b_{2g}$	$2b_{1u}$-$2b_{2g}$
Trimethyl-p-benzochinon	430	-	338	263
	ε = 30		290	16 200
	440	368	300	265
Komplex	ε = 1 000	14 500	10 000	13 400
2.5-Dimethyl-p-benzochinon	420	-	320	261
	ε = 30		200	20 000
	440	367	296	263
Komplex	ε = 600	9 000	7 000	9 600
2.6-Dimethyl-p-benzochinon	420	-	319	260
	ε = 35		230	20 000
	448	368	296	264
Komplex	ε = 800	9 700	7 500	9 200

Der b_{3g}-$2b_{2g}$-Übergang erscheint auch hier im Komplex bei niedrigeren Wellenlängen und der $2b_{1u}$-$2b_{2g}$-Übergang in praktisch der gleichen Lage. Die n-π^*-Übergänge treten im Komplex bei höheren Wellenlängen auf, entsprechend einer stärkeren Polarisierung der C=O-Gruppe des Chinons.

Die nahezu unveränderte Lage des CT-Übergangs mag zunächst überraschen; die stärkere Labilisierung des $2b_{2g}$-Zustandes wird aber ausgeglichen durch die niedrigere Absolutlage des Coulomb-Terms.

Tabelle 8

Klassifizierung der Übergänge im Bis-durochinon-Nickel(0)

Übergang	Symmetrie	Bemerkung	beobachtet
$1b_{3g}$-$2b_{2g}$	A_g - B_{1g}	x, y, z verboten	307 mμ (4.05 eV)
$1b_{3g}$-$2b_{3u}$	A_g - A_u	"	$\varepsilon = 1.5 \cdot 10^3$
$1b_{2u}$-$2b_{2g}$	A_g - A_u	"	
$1b_{2u}$-$2b_{3u}$	A_g - B_{1g}	"	
$3d_{xy}$-$2b_{2g}$	A_g - B_{3g}	x, y, z verboten	398 mμ (3.12 eV)
$3d_{xy}$-$2b_{3u}$	A_g - B_{2u}	x erlaubt	$\varepsilon = 3.1 \cdot 10^3$
$3d_{x^2-yz}$-$2b_{2g}$	A_g - B_{2g}	x, y, z verboten	
$3d_{x^2-yz}$-$2b_{3u}$	A_g - B_{3u}	y erlaubt	
$2a_g$-$2b_{2g}$	A_g - B_{2g}	x, y, z verboten	266 mμ (4.68 eV)
$2a_g$-$2b_{3u}$	A_g - B_{3u}	y erlaubt	$\varepsilon = 5.6 \cdot 10^3$
$2b_{1u}$-$2b_{2g}$	A_g - B_{3u}	y erlaubt	
$2b_{1u}$-$2b_{3u}$	A_g - B_{2g}	x, y, z verboten	
$3d_{xy}$-a_{1u}	A_g - B_{1u}	z erlaubt	225 mμ (5.52 eV)
$3d_{xy}$-$1b_{1g}$	A_g - A_g	x, y, z verboten	$\varepsilon = 5.6 \cdot 10^3$
$3d_{x^2-yz}$-a_{1u}	A_g - A_{1u}	x, y, z verboten	
$3d_{x^2-yz}$-$1b_{1g}$	A_g - B_{1g}	x, y, z verboten	

Weitere Aussagemöglichkeiten gestatten die Symmetriebetrachtungen der einzelnen Übergänge. Die Symmetrieklassifizierung für Bis-durochinon-Nickel(0) ist in Tab. 8 zusammengestellt. Der Übergang von einem Term zum anderen ist nur dann erlaubt, wenn dabei ein Übergang von der g- in die u-Gruppe oder umgekehrt stattfindet. Andernfalls ist der Übergang symmetrieverboten.

Der wichtigste Übergang ist in diesem Zusammenhang der b_{3g}-$2b_{2g}$-Übergang. Wie aus Tab. 8 zu ersehen ist, ist dieser Übergang für eine parallele Anordnung der Chinon-Moleküle am Nickel im Bis-durochinon-Nickel(0) verboten. Für eine zueinander senkrechte Anordnung, wie es für eine sp^3-Hybridisierung des Nickelatoms der Fall wäre, ist der b_{3g}-$2b_{2g}$-Übergang erlaubt. Es handelt sich nunmehr darum, zu entscheiden, ob der Übergang seiner Intensität nach verboten oder erlaubt ist. Dies kann man durch den Vergleich der Intensitäten dieser Übergänge von Bis-durochinon-Nickel(0) und den Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexen vornehmen. In den Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexen entspricht dieser Übergang einem erlaubten Übergang.

Die molare Extinktion der b_{3g}-$2b_{2g}$-Bande im Bis-durochinon-Nickel(0) beträgt ε = 1550, in den Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexen ε = 8400 bis 16700; berücksichtigt man die Tatsache, daß im Bis-durochinon-Nickel(0) zwei Übergänge in den zwei Chinon-Liganden stattfinden, unterscheiden sich die Extinktionen um den Faktor 11 bis 22.

Mit Sicherheit darf daraus der Schluß gezogen werden, daß im Bis-durochinon-Nickel(0) die beiden Chinon-Liganden eine parallele Anordnung haben.

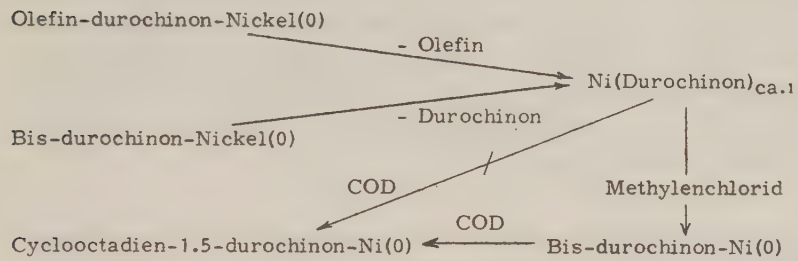
Die rote Farbe aller Komplexe wird durch den n-$2b_{2g}$-Übergang und im wesentlichen durch den langsamen Anstieg des CT-Übergangs im blauvioletten Bereich des sichtbaren Spektrums verursacht.

VI. Reaktionen der Durochinon-Nickel(0)-Komplexe

1. Thermolyse

Bei der thermischen Zersetzung von Bis-durochinon-Nickel(0) im Vakuum um 150°C sublimiert ein Durochinon-Molekül ab. Als Rückstand verbleibt ein tiefvioletter, luftempfindlicher und nicht einheitlicher Körper der Zusammensetzung $Ni(Durochinon)_{ca.1}$, der auch bei der Thermolyse der Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexe unter Abdestillieren des Olefins entsteht.

Dieser Körper reagiert nicht mit dem Olefin zum Ausgangskomplex zurück (siehe Versuch 12). Durch Extraktion mit Methylenchlorid unter Luftausschluß wird Bis-durochinon-Nickel(0) neben Nickel-haltigen Zersetzungsprodukten isoliert (Versuch 11). Dies erklärt das Entstehen von Cyclooctadien-1.5-durochinon-Nickel(0) beim Erhitzen des Thermolyseprodukts mit Cyclooctadien-1.5 in Methylenchlorid als Folgeprodukt des zunächst entstandenen Bis-durochinon-Nickel(0), da ohne Zugabe von Methylenchlorid keine Reaktion eintritt (Versuch 12). Die thermische Zersetzung verläuft also nach der Gleichung:



Es muß dabei zwischendurch ein koordinativ ungesättigtes Komplexfragment "Durochinon-Nickel(0)" auftreten, das sehr leicht in Bis-durochinon-Nickel(0) und Nickel disproportioniert.

Erst bei hohen Temperaturen tritt völliger Zerfall in metallisches Nickel und die unveränderten Liganden ein.

2. Reaktion mit Elektronendonoren

Elektronendonoren wie Benzol oder Triphenylphosphin greifen bei erhöhter Temperatur Bis-durochinon-Nickel(0) an. Ein Durochinon-Molekül wird dabei abgespalten, und es entsteht die bereits bei der Thermolyse besprochene Substanz $Ni(Durochinon)_{ca.1}$. Die Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexe sind diesen Verbindungen gegenüber stabil.

Kohlenmonoxid reagiert mit Bis-durochinon-Nickel(0) und den Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexen unter nicht zu scharfen Bedingungen nicht (Versuch 13). Unter den üblichen Carbonylierungs-Bedingungen (100 atm. CO, 50-60°C) setzen sich die Durochinon-Nickel(0)-Komplexe zu Nickeltetracarbonyl um; daneben

können die ursprünglichen Liganden unverändert isoliert werden. Ein Zwischenprodukt bei der Carbonylierung wurde nicht beobachtet (Versuch 14).

Als versucht wurde, die Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexe mit einfachen vinylogen Verbindungen umzusetzen, wurde eine unerwartete Entdeckung gemacht: Setzt man zu einer Lösung der Komplexe in Methylenchlorid Acrylnitril zu, so entfärbt sich diese innerhalb von wenigen Minuten, und es beginnen sich Flocken von Polyacrylnitril abzuscheiden. Bis-durochinon-Nickel(0) zeigt die gleiche Wirkung in noch stärkerem Maße. Andere Vinyloge reagieren dagegen nicht. Die Polymerisation des Acrylnitrils läßt sich durch Hydrochinon nicht inhibieren, was einen radikalischen Mechanismus ausschließt. (Im ESR-Spektrum waren ebenfalls keine Radikale nachweisbar.) Es liegt nahe, anzunehmen, daß es sich hier um eine polare Polymerisation des Acrylnitrils handelt, die durch ein elektrophiles Komplexfragment - wahrscheinlich "Ni(0)-Durochinon" - ausgelöst wird.

3. Ligandenaustausch

Die Reaktion von Bis-durochinon-Nickel(0) mit Cyclooctatetraen zu Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0) und das Verhalten der Komplexe bei der thermischen Zersetzung zeigt die relative Labilität einer Nickel-Ligand-Bindung in diesen Verbindungen an. Es lag daher nahe, an diesen Komplexen Ligandenaustauschversuche durchzuführen. Setzt man zu einer Lösung von Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0) Cyclooctadien-1.5 zu, so findet bei 80°C eine quantitative Umwandlung in den Cyclooctadien-1.5-Komplex statt (Versuch 15). Die Reaktion verläuft in erheblich schlechterer Ausbeute auch in umgekehrter Richtung. In analoger Weise ließen sich auch die übrigen Komplexe ineinander überführen. Es wurde jedoch allgemein festgestellt, daß die Reaktion nur dann glatt und mit guten Ausbeuten verlief, wenn durch Ligandenaustausch ein im Vergleich zum Ausgangskomplex stabilerer Komplex entstehen konnte. Aus diesen Versuchen ergab sich eine empirische Reihenfolge der Komplexstabilität.

Tabelle 9

Stabilität und Dipolmomente
der Ligand-durochinon-Nickel(0)-Komplexe

Ligand	Stabilität	Dipolmoment (D)
Durochinon		--
Cyclooctatrienon		--
Cyclooctatetraen	nimmt zu	3.47
Cyclooctatrien-1.3.5		3.77
Bicyclo(2.2.1)heptadien		4.07
endo-Dicyclopentadien		4.23
Cyclooctadien-1.5		4.30

Es ist erwähnenswert, daß die auf diese Weise ermittelte Stabilitätsreihenfolge analog der Zunahme der gemessenen Dipolmomente verläuft. Es darf daraus der Schluß gezogen werden, daß die angegebene Reihenfolge die Zunahme der Stabilität der Nickel-Olefin-Bindung wiedergibt.

4. Trimerisation von Alkinen

Die Art der Reaktion eines Alkins mit einem Chinon-Nickel(0)-Komplex ist bestimmt durch seine Konstitution. Das sehr reaktive Phenylacetylen wird bereits bei Raumtemperatur von den Durochinon-Nickel(0)-Komplexen in stark exothermer Reaktion polymerisiert. Anders verhalten sich reaktionsträgere Alkine, wie Diphenylacetylen und Hexafluorbutin-2. Die Reaktion dieser Alkine wurde an zwei Beispielen untersucht:

1. Katalytische Trimerisation von Diphenylacetylen an Cyclooctadien-1.5-durochinon-Nickel(0).

Die Trimerisation von Diphenylacetylen an Verbindungen des nullwertigen Nickels war bereits des öfteren Gegenstand eingehender Untersuchungen [5]. Die Polymerisation des Acrylnitrils und der Ligandenaustausch legten es nahe, die Trimerisation des Diphenylacetylens auch an dem Komplexfragment "Durochinon-Nickel(0)" durchzuführen. In der Tat wurde bei der Reaktion von Diphenylacetylen mit Cyclooctadien-1.5-durochinon-Nickel(0) Hexaphenylbenzol

als Reaktionsprodukt isoliert (Versuch 16), allerdings nur in einer Ausbeute, die einem 1.1maligen Umsatz am Katalysator entspricht. Die Solvatation des "Durochinon-Ni(0)" ist nur so gering, daß es bereits kurz nach der Reaktion als unlösliches $Ni(Durochinon)_{ca.1}$ ausfällt und so der Weiterreaktion entzogen wird.

2. Katalytische Trimerisation von Hexafluorbutin-2 an Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0).

Die thermische Trimerisation des Hexafluorbutin-2 verläuft erst bei etwa 275°C und in unbefriedigender Ausbeute. Erst in jünster Zeit konnte ein brauchbarer Katalysator gefunden werden [26]. In der gleichen Weise wie Diphenylacetylen trimerisierte sich auch Hexafluorbutin-2 an einem Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplex, dem Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0) (Versuch 17). Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde Hexakis-trifluormethyl-Benzol [27] erhalten. Auch hier entsprach die katalytische Aktivität nur einem 1.3maligen Umsatz am Katalysator.

VII. Strukturvergleich mit Eisenkomplexen

Olefin-Eisentricarbonyl-Komplexe sind in großer Zahl bekannt. Nahezu ausschließlich handelt es sich dabei um 1.3-Diolefine, also Moleküle mit einem System konjugierter Doppelbindungen. Die Konjugation erniedrigt die Lage des tiefsten antibindenden Zustandes von 1β auf näherungsweise 0.6β, was eine bessere Elektronenrückgabe-Wechselwirkung zuläßt. Wichtige Ausnahmen stellen das Bicyclo(2.2.1)heptadien-Eisentricarbonyl [19] und das Cyclooctadien-1.5-Eisentricarbonyl [20] dar. Im Bicyclo(2.2.1)heptadien und Cyclooctadien-1.5 ist wegen ihrer Struktur der Anteil der transannularen Wechselwirkung beträchtlich (siehe vorletztes Kapitel); auch in diesen Olefinen besteht eine - wenn auch geringere - Elektronenrückgabe-Wechselwirkung. Komplexe einfacher Olefine sind am nullwertigen Eisen noch nicht bekannt; im $(Fe(\pi\text{-}C_5H_5)(\pi\text{-}C_6H_8)(CO)_2)^+$-Kation [21] dagegen, in dem die Elektronenrückgabe-Bindung wegen der höheren Elektronegativität des Eisenkations entfällt, geht ein Äthylensystem eine stabile Bindung ein.

Erniedrigt man nun die Lage des tiefsten antibindenen Zustandes durch eine α-Carbonyl-Gruppe nochmals, lassen sich π-Komplexe dieser Systeme am

Eisen erwarten. Es wurden Cyclooctatrienon und Eucarvon mit Eisentetracarbonyl umgesetzt und die Komplexe Cyclooctatrienon-Eisentricarbonyl und Eucarvon-Eisentricarbonyl erhalten.

1. Cyclooctatrienon-Eisentricarbonyl

Bei der Reaktion von Eisentetracarbonyl mit Cyclooctatrienon entsteht Cyclooctatrienon-Eisentricarbonyl in Form gelber Nadeln vom Schmelzpunkt 94°C (Versuch 18):

Die Verbindung ist an der Luft nicht sehr beständig. Sie läßt sich aber unter Stickstoff und bei tieferen Temperaturen längere Zeit unzersetzt aufbewahren. Der Komplex löst sich mit gelber Farbe in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Wertvolle Aufschlüsse über die Struktur des Komplexes lieferten das IR-Spektrum und das ^{1}H-Kernresonanz-Spektrum.

Die C=O-Bande des Cyclooctatrienons bei 1672 cm^{-1} verschiebt sich bei der Komplexbildung um 22 cm^{-1} nach 1650 cm^{-1}. Dadurch wird eine Beteiligung der der Carbonylgruppe benachbarten Doppelbindung an der Bindung im Komplex angezeigt. Die Fe-C=O-Banden liegen bei 2056, 1980 und 1949 cm^{-1}. Vergleicht man die kurzwelligste Bande - die der vollsymmetrischen Valenzschwingung zugeordnet wird [22] - des Komplexes mit der des Tetracyclon-Eisentricarbonyls [23] bei 2055 cm^{-1}, kann man erkennen, daß bei Tetracyclon und Cyclooctatrienon die Summe von Donor- und Acceptor-Bindung etwa denselben Betrag ergibt. Dies zeigt einen beträchtlichen Anteil der Elektronenrückgabe-Bindung an, was mit der bathochromen Verschiebung der Carbonylbande des Cyclooctatrienons in Übereinstimmung steht.

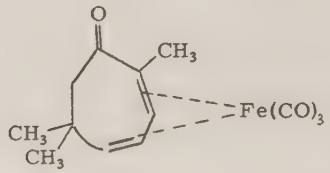
Im ^{1}H-Kernresonanz-Spektrum treten bei τ = 4.45 und τ = 3.75 zwei Signale der relativen Intensität 1 auf. Sie gehören den Protonen einer "freien" Doppelbindung an. Ob es sich um die 3- oder 5ständige Doppelbindung handelt, konnte

durch Vergleich mit dem ^{1}H-Kernresonanz-Spektrum des Cyclooctatrienon-durochinon-Nickel(0), in dem die 1.5-Doppelbindungen die Komplexbindung bewirken, entschieden werden: Während im Nickelkomplex die Protonen der "freien" Doppelbindung zusammen bei τ = 4.60 erscheinen, weisen sie im Eisenkomplex einen unterschiedlichen "chemical shift", τ = 4.45 und τ = 3.75 auf, besitzen also eine verschiedene elektronische Umgebung. Umgekehrt spalten im Nickelkomplex die Protonen der Methylengruppe auf, während sie im Eisenkomplex ein einziges Signal bei τ = 8.77 (der relativen Intensität 2) ergeben. Im Bereich der Protonen der π-komplex gebundenen Doppelbindungen sind drei Signale bei τ = 7.65; τ = 7.02 und τ = 6.66 (relative Intensität je 1), die in komplizierter Weise aufspalten. Das Gerüst des Cyclooctatrienons scheint im Eisenkomplex so verzerrt zu sein, daß diese Protonen miteinander koppeln können. Es verbleibt noch ein Signal bei τ = 9.14 (relative Intensität 1). Es entspricht einem Proton einer C-H-Bindung hohen p-Charakters und dürfte dem zur Carbonylgruppe α-ständigen Proton zuzuordnen sein; in den Tropon-Eisentricarbonyl-Komplexen [24] ist nämlich eine starke Abwinklung der zur Carbonylgruppe α-ständigen Gruppen aus der Doppelbindungsebene festzustellen [25].

Das Cyclooctatrienon verhält sich als Ligand am Nickel und Eisen verschieden. Mit Nickeltetracarbonyl bildet es keinen Komplex, im Cyclooctatrienon-durochinon-Nickel(0) ist es als olefinischer Ligand mit den 1.5-Doppelbindungen gebunden. Am Eisen ist die Lage des niedrigsten antibindenden Zustandes für die Elektronenrückgabe-Bindung günstig. Es ist an die Eisentricarbonyl-Gruppe als "Pentadienon-1"-System gebunden.

2. Eucarvon-Eisentricarbonyl

Dasselbe System zweier konjugierter Doppelbindungen mit einer α-Carbonylgruppe besitzt das relativ leicht zugängliche Eucarvon (2.6.6-Trimethyl-cycloheptadien(2.4)-on-1). Demnach müßte ein dem Cyclooctatrienon-Eisentricarbonyl analoger Eucarvon-Eisentricarbonyl-Komplex existieren. In der Tat läßt sich dieser beim Umsatz von Eucarvon mit Eisentetracarbonyl erhalten (Versuch 19):



Eucarvon-Eisentricarbonyl vom Schmelzpunkt 66°C ist an der Luft ziemlich beständig. Es löst sich mit gelber Farbe gut in allen organischen Lösungsmitteln.

Auch im Eucarvon verschiebt sich die Carbonylbande bei 1658 cm^{-1} bei der Komplexbildung um 16 cm^{-1} nach 1642 cm^{-1}. Die Fe-C=O-Banden bei 2049 und 1980 cm^{-1} mit Schulter bei 1988 cm^{-1} treten in ähnlicher Lage wie beim Cyclooctatrienon-Eisentricarbonyl auf.

Im ^{1}H-Kernresonanz-Spektrum erscheinen die Protonen der geminalen Methylgruppen bei τ = 8.82 und τ = 8.76, die der Methylgruppe in 2-Stellung bei τ = 8.43 (relative Intensität jeweils 3) und die der Methylengruppe bei τ = 8.20 (relative Intensität 2). Die Signale der übrigen drei Protonen bei τ = 7.18 (dem Proton in 5-Stellung zugeordnet), bei τ = 4.83 und τ = 4.22 (relative Intensität je 1) zeigen Kopplungsaufspaltungen.

Eucarvon-Eisentricarbonyl löst sich unzersetzt in konzentrierter Schwefelsäure oder Überchlorsäure; bei Zugabe von Wasser fällt es wieder aus. Die Protonierung, die zu einem Hydroxy-Allyl-System führen würde, findet nicht in dem Maße statt, daß sich eine neue Verbindung bildet. Es ist vielmehr nur eine lose Wechselwirkung der Protonen mit der Carbonylgruppe des Eucarvons anzunehmen, was durch das ^{1}H-Kernresonanz-Spektrum des Komplexes in konzentrierter Schwefelsäure gezeigt werden kann: Die Signale aller Protonen treten bei niedrigeren τ-Werten auf, und zwar die der Methylgruppen bei τ = 7.80; τ = 7.33 und τ = 7.84, die der Methylengruppen bei τ = 7.67 und τ = 7.50. Die Protonen der Doppelbindungen schließlich erscheinen bei τ = 5.96; τ = 4.57 und τ = 3.32. Für ein Sauerstoff-gebundenes Proton war erwartungsgemäß kein Signal zu finden. Die Acidität eines Hydroxy-Allyl-Kations wäre wahrscheinlich noch größer als die der Mineralsäuren.

C. Beschreibung der Versuche

Versuch 1 Reaktion von Nickeltetracarbonyl mit p-Benzochinon

2 ccm Nickeltetracarbonyl und 3 g p-Benzochinon werden in 30 ccm wasserfreiem Äther in Stickstoffatmosphäre 3 Stunden lang bei 60°C unter Rückfluß erhitzt. Es fällt ein schwarzes Pulver aus, das mit etwas Äther gewaschen und rasch abgesaugt wird.
Ausbeute: 4 g (94% d.Th.).

Analyse. Die Substanz wurde in verdünnter Salzsäure gelöst. Von den ausgeschiedenen organischen Substanzen wurde abfiltriert und im Filtrat mit n/10 AEDTE-Lösung das Nickel komplexometrisch bestimmt.
Einwaage: 94.4 mg.
Die Titration ergab 20.2 mg Ni.
Nickelgehalt: gef. 21.40% Ni, ber. für $NiC_{12}H_8O_4$: 21.34% Ni.
Die Substanz zersetzt sich im abgeschmolzenen Rohr bei 110°C. Die saure Zersetzung ergibt Chinhydron.

Versuch 2 Reaktion von Nickeltetracarbonyl mit 1.4-Naphthochinon

2 ccm Nickeltetracarbonyl und 4.9 g 1.4-Naphthochinon werden in 40 ccm wasserfreiem Äther in Stickstoffatmosphäre 4 Stunden bei 60°C unter Rückfluß erhitzt. Der schwarze Niederschlag wird mit Äther gewaschen und rasch abgesaugt.
Ausbeute: 4.9 g (80% d.Th.).

Analyse. Bestimmung wie Versuch 1.
Einwaage: 101.7 mg.
Die Titration ergab 16.1 mg Ni.
Nickelgehalt: gef. 15.83% Ni, ber. für $NiC_{20}H_{12}O_4$: 15.65% Ni.
Die Substanz zersetzt sich bei langem Kontakt mit Luft unter Grünfärbung. Im zugeschmolzenen Rohr tritt bei 130°C Zersetzung unter Braunfärbung ein. Die Behandlung mit verdünnter Salzsäure liefert einen weißen Körper vom Schmelzpunkt 208°C. Es handelt sich um Anhydrobisdiketohydrinden, wie Schmelzpunkt und Rotfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure beweisen, das aus 1.4-Naphthochinhydron bei Behandlung mit Säure entsteht.

Versuch 3 Reaktion von Nickeltetracarbonyl mit 2.3-Dimethyl-p-benzochinon

1 ccm Nickeltetracarbonyl und 2.3-Dimethyl-p-benzochinon (1.5 g) werden in 30 ccm wasserfreiem Benzol in Stickstoffatmosphäre 1 Stunde bei 100°C unter Rückfluß erhitzt. Der schwarze Niederschlag wird mit etwas Benzol gewaschen und rasch abgesaugt.
Ausbeute: 2.1 g (82% d.Th.).

Analyse. Bestimmung wie Versuch 1.
Einwaage: 112.3 mg.
Die Titration ergab 19.2 mg Ni.
Nickelgehalt: gef. 17.10% Ni, ber. für $NiC_{16}H_{16}O_4$: 17.73% Ni.
Das Erhitzen im geschlossenen Rohr ergab ein langsames kontinuierliches Hellwerden von 100°C an.
Die Zersetzung mit verdünnter Salzsäure lieferte ein Produkt, dessen Schmelzpunkt über 360°C lag.

Versuch 4 Reaktion von Nickeltetracarbonyl mit Chloranil

2 ccm Nickeltetracarbonyl und 3.4 g Chloranil werden in 30 ccm wasserfreiem Benzol in Stickstoffatmosphäre 1 bis 2 Stunden bei 100°C unter Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene grauschwarze Pulver wird mit etwas Benzol gewaschen und rasch abgesaugt.
Ausbeute: 4.4 g (93% d.Th.).

Analyse. Bestimmung wie Versuch 1.
Einwaage: 76.9 mg.
Die Titration ergab 14.7 mg Ni.
Nickelgehalt: gef. 19.12% Ni, ber. für $NiC_6Cl_4O_2$: 19.27% Ni.
Zersetzung trat in geschlossenem Rohr bei 200°C ein.
Behandlung mit verdünnter Salzsäure ergab Tetrachlorohydrochinon vom Schmelzpunkt 232°C.

Versuch 5 Darstellung von Bis-durochinon-Nickel(0)

Eine Lösung von 5g Durochinon in 50 ccm wasserfreiem Benzol wird mit 3 bis 4 ccm Nickeltetracarbonyl in inerter Atmosphäre unter Rückfluß erhitzt (Eiskühlung), wobei die Ölbadtemperatur 90°C nicht übersteigen soll. Nach etwa ½ Stunde fallen rote Kristalle von Bis-durochinon-Nickel(0) aus. Nach 5 bis 6 Stunden Reaktionsdauer wird die Lösung abdekantiert und das zurückbleibende, noch durch etwas metallisches Nickel verunreinigte und daher zuweilen pyrophore Kristallisat mit verdünnter Salzsäure (1:10) sowie mit Wasser und Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen wird das Rohprodukt mit wasserfreien Methylenchlorid aufgenommen. Aus der konzentrierten Lösung fällt Bis-durochinon-Nickel(0) bei langsamem Abziehen des Lösungsmittels in langen Nadeln an. Ausbeute: 60-70% d.Th.

Analyse. Die Verbindung wurde mit konz. Salpetersäure aufgeschlossen, wobei alles in Lösung ging, und mit Salzsäure die Salpetersäure verkocht. Das Nickel wurde komplexometrisch mit n/10 AEDTE-Lösung bestimmt.

Einwaage: 74.2 mg.
Durch Titration bestimmt 11.2 mg Ni.
Dies entspricht einem Nickelgehalt von 15.1%.
Die Analyse der Verbindung $NiC_{20}H_{24}O_4$:

Ber.	Ni 15.18%	C 62.05%	H 6.25%
Gef.	Ni 15.1 %	C 61.87%	H 6.28%

Molekulargewicht. Das Molekulargewicht wurde ebullioskopisch in Methylenchlorid ermittelt:

Einwaage (Komplex): 57.0 mg.
Einwaage (Methylenchlorid): 25 ccm $\hat{=}$ 33.4 g; D_{23} = 1.336 (g cm^{-3})
ΔT: 0.0124°C E_s = 2.60
Das Molekulargewicht ergibt sich daraus zu 364 (ber. 387.1).

Versuch 6 Darstellung von Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0) aus Bis-durochinon-Nickel(0)

Eine Suspension von 2 g Bis-durochinon-Nickel(0) wird in 50 ccm eines 1:1-Gemisches von Methylenchlorid und Cyclooctatetraen unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit etwa 6 Stunden auf 90°C erhitzt. Danach wird filtriert und im Filtrat die flüchtigen Anteile i.V. abdestilliert. Der Rückstand wird mit Methylenchlorid aufgenommen, filtriert und mit 100 ccm Petroläther versetzt. Das Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0) scheidet sich als rotes Kristallpulver ab.
Ausbeute: 1.5 g (40% d.Th.).
Zur Reinigung kann man das Produkt erneut in Methylenchlorid lösen und nach Filtration durch langsamen Zusatz von Petroläther wieder ausfällen.

Versuch 7 Darstellung der Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexe

Eine Lösung von 2.5 g Durochinon in 25 ccm wasserfreiem Methylenchlorid wird mit 5-10 ccm des Olefins und mit 3-4 ccm Nickeltetracarbonyl in Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Bei der Ölbadtemperatur von 80°C wird Kohlenmonoxid entbunden, und die Reaktionslösungen färben sich immer tiefer rot bis rotbraun. Nach 1-2stündigem Erhitzen destilliert man die flüchtigen Anteile (zusammen mit dem noch vorhandenen Nickeltetracarbonyl) in eine mit Trockeneis gekühlte Falle ab. Der Rückstand wird unter Stickstoff mit etwa 30 ccm wasserfreiem Methylenchlorid aufgenommen. Die entstehende tiefrote Lösung wird nach Filtration noch etwas eingeengt und mit etwa 100 ccm Petroläther versetzt. Die Komplexe scheiden sich kristallin ab und werden abgesaugt. Die Ausbeuten betragen je nach Art des Olefins 60-90% d.Th., bezogen auf eingesetztes Durochinon.

7 a) Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0)

Ausbeute: 70-80% d.Th.
Analyse. Die Verbindung wurde mit verdünnter Salpetersäure aufgeschlossen. Das Nickel wurde in der Lösung komplexometrisch mit n/100 AEDTE-Lösung bestimmt.

Einwaage: 25.1 mg.
Durch Titration bestimmt: 4.5 mg Ni.
Dies ergibt einen Nickelgehalt von 17.93%.

Die Analyse der Verbindung $NiC_{18}H_{20}O_2$:

Ber.	Ni 17.95%	C 66.10%	H 6.16%
Gef.	Ni 17.93%	C 65.88%	H 5.87%

Molekulargewicht. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt.

Einwaage (Komplex): 55.2 mg.
Einwaage (Benzol): 25 ccm $\hat{=}$ 22.0 g; $D_{18} = 0.88$ (g cm^{-3})
ΔT: 0.038°C $E_g = 4.9$
Daraus ergibt sich ein Molekulargewicht von 324 (ber. 327.1).

Dipolmoment. Die Messung wurde in Benzol ausgeführt.

$w_2 = 0.006570$ $\Delta\varepsilon_{12} = 0.027711$ $\Delta n_{12}^2 = 0.0015$

$a_\varepsilon = 4.22$ $a_n = 0.23$
$P_{\infty} = 245.5\ cm^3$ $\mu = 3.47$ D

7 b) Cyclooctatrien-1.3.5-durochinon-Nickel(0)

Ausbeute: um 80% d.Th.
Analyse. Aufschluß wie 7 a. Bestimmung des Nickels gravimetrisch als Diacetyldioxim-Nickel.
Einwaage: 161.5 mg
Auswaage: 143.1 mg Ni-diacetyldioxim
Daraus ergibt sich ein Nickelgehalt von 18.00% Ni.

Die Analyse der Verbindung $NiC_{18}H_{22}O_2$:

Ber.	Ni 17.62%	C 65.60%	H 6.74%
Gef.	Ni 18.00%	C 64.74%	H 6.70%

Dipolmoment. Es wurden zwei Messungen in Benzol ausgeführt.

1. Messung
$w_2 = 0.004731$ $\Delta\varepsilon_{12} = 0.02463$ $\Delta n_{12}^2 = 0.0033$

$a_\varepsilon = 5.206$ $a_n = 0.698$
$P_{\infty} = 279.0\ cm^3$ $\mu_1 = 3.69$ D

2. Messung

$w_2 = 0.004370$ $\Delta\varepsilon_{12} = 0.02456$ $\Delta n_{12}^2 = 0.0033$

$a_\varepsilon = 5.621$ $a_n = 0.698$

$P_\infty = 304.7\ cm^3$ $\mu_2 = 3.86\ D$

Als Mittelwert ergibt sich das Dipolmoment zu $\mu = 3.77$ D.

7 c) Cyclooctadien-1.5-durochinon-Nickel(0)

Ausbeute: 80-90% d.Th.

Analyse. Bestimmung wie Versuch 7 a.

Einwaage: 95.1 mg.

Durch Titration bestimmt: 17.0 mg Ni.

Dem entspricht ein Nickelgehalt von 17.87 %.

Analyse der Verbindung $NiC_{18}H_{24}O_2$:

Ber.	Ni 17.73 %	C 65.30 %	H 7.31 %
Gef.	Ni 17.87 %	C 65.45 %	H 7.25 %

Molekulargewicht. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol ermittelt.

Einwaage (Komplex): 79.2 mg.

Einwaage (Benzol): 25 ccm $\hat{=}$ 22.0 g; $D_{18} = 0.88$ (g cm^{-3})

ΔT: 0.053°C $E_g = 4.9$

Das Molekulargewicht ergibt sich zu 331 (ber. 331.1).

Dipolmoment. Die Messung wurde wie in Versuch 7 a in Benzol ausgeführt.

$w_2 = 0.006650$ $\Delta\varepsilon_{12} = 0.040428$ $\Delta n_{12}^2 = 0.0002$

$a_\varepsilon = 6.08$ $a_n = 0.02$

$P_\infty = 377.3\ cm^3$ $\mu = 4.30$ D

7 d) Bicyclo(2.2.1)heptadien-durochinon-Nickel(0)

Ausbeute: 50-60% d.Th.

Analyse. Bestimmung wie in Versuch 7 b.

Einwaage: 61.1 mg

Auswaage: 55.7 mg Ni-diacetyldioxim.

Daraus ergibt sich ein Nickelgehalt von 18.52 %.

Analyse der Verbindung $NiC_{17}H_{20}O_2$:

Ber.	Ni 18.61 %	C 64.81 %	H 6.40 %
Gef.	Ni 18.52 %	C 64.24 %	H 6.50 %

Dipolmoment. Die Messungen in Benzol ergaben:

$w_2 = 0.004888$ $\quad \Delta\varepsilon_{12} = 0.028103$ $\quad \Delta n_{12}^2 = 0.0002$

$a_\varepsilon = 5.75$ $\quad a_n = 0.04$

$P_\infty = 338.3\ cm^3$ $\quad \mu = 4.07\ D$

7 e) endo-Dicyclopentadien-durochinon-Nickel(0)

Ausbeute: 60-70 % d.Th.

Analyse. Bestimmung wie Versuch 7 b.

Einwaage: 64.0 mg.

Auswaage: 53.2 mg Ni-diacetyldioxim.

Dem entspricht ein Nickelgehalt von 16.88 %.

Analyse der Verbindung $NiC_{20}H_{24}O_2$:

Ber.	Ni 16.53 %	C 67.65 %	H 6.81 %
Gef.	Ni 16.88 %	C 67.16 %	H 6.67 %

Dipolmoment. Die Messungen in Benzol ergaben:

$w_2 = 0.008602$ $\quad \Delta\varepsilon_{12} = 0.048984$ $\quad \Delta n_{12}^2 = 0.0018$

$a_\varepsilon = 5.69$ $\quad a_n = 0.21$

$P_\infty = 366.0\ cm^3$ $\quad \mu = 4.23\ D$

7 f) Cyclooctatrienon-durochinon-Nickel(0)

Ausbeute: Um 50 % d.Th.

Analyse. Bestimmung wie 7 b.

Einwaage: 140.0 mg.

Auswaage: 116.7 mg Ni-diacetyldioxim.

Nickelanalyse der Verbindung $NiC_{18}H_{20}O_3$:

Ber. 17.11 % Ni Gef. 16.93 % Ni

Versuch 8 Darstellung von α-Tocopherylchinon-cyclooctadien-1.5-Nickel(0)

2 g d,l-α-Tocopherylchinon werden in 20 ccm wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und dazu 2 ccm Cyclooctadien-1.5 und 2 ccm Nickeltetracarbonyl gegeben. Das Reaktionsgemisch wird in Stickstoffatmosphäre 2-3 Stunden auf 80°C erhitzt. Danach werden die leichtflüchtigen Anteile i.V. abdestilliert; der Rückstand wird in 50 ccm Benzol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird mit etwa 50 g Aluminiumoxid (Aluminiumoxid WOELM, Akt.St. III) versetzt, an dem sich der Komplex adsorbiert. Durch dreimaliges Waschen mit Benzol werden die Verunreinigungen entfernt und der Komplex schließlich mit Aceton/Wasser (1:1) wieder desorbiert. Zugabe desselben Volumens Methylenchlorid überführt den Komplex in die organische Phase, die mit Na_2SO_4 getrocknet wird. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels erhält man den Komplex als tiefrotes, hochviskoses Öl, das sich chromatographisch einheitlich verhält. Ausbeute: 60-70% d.Th.

Analyse. Bestimmung wie Versuch 7 b.
Einwaage: 92.9 mg.
Auswaage: 38.5 mg Ni-diacetyldioxim.
Dies ergibt einen Nickelgehalt von 8.42%.

Die Analyse der Verbindung $NiC_{37}H_{62}O_3$:

Ber.	Ni 9.56%	C 72.42%	H 10.19%
Gef.	Ni 8.42%	C 72.73%	H 10.35%

Versuch 9 Reaktion von Nickeltetracarbonyl mit Trimethyl-p-benzochinon

1.5 g Trimethyl-p-benzochinon und 1.5 ccm Nickeltetracarbonyl wurden in 40 ccm wasserfreiem Benzol in Stickstoffatmosphäre auf 60-70°C erhitzt. Nach 2 Stunden wurden alle flüchtigen Anteile i.V. abgezogen und der Rückstand unter Stickstoff mit Methylenchlorid extrahiert. Die entstandene gelbe Lösung enthielt nur nichtumgesetztes Chinon. Der Extraktionsrückstand - ein graubraunes Pulver - hatte die Zusammensetzung $Ni(Trimethyl\text{-}p\text{-}benzochinon)_{ca.1}$.

Nickelanalyse des Reaktionsprodukts. Bestimmung wie Versuch 7 b.
Einwaage: 68.6 mg.
Auswaage: 86.4 mg Ni-diacethyldioxim.
Dies entspricht einem Nickelgehalt von 25.58 %.
Für eine Zusammensetzung Ni(Trimethyl-p-benzochinon)$_2$ würde sich ein Nickelgehalt von 16.35% errechnen, für Ni(Trimethyl-p-benzochinon) einer von 28.10 %. Die Analyse liegt einer Verbindung Ni(Trimethyl-p-benzochinon) sehr nahe.

Versuch 10 Darstellung der Cyclooctadien-1.5-chinon-Nickel-Komplexe des Trimethyl-p-benzochinons, 2.5-Dimethyl-p-benzochinons und 2.6-Dimethyl-p-benzochinons.

1-1.5 g des Chinons werden in 30 ccm wasserfreiem Methylenchlorid gelöst, mit 2-3 ccm Cyclooctadien-1.5 und 2 ccm Nickeltetracarbonyl versetzt und auf 70-80°C erhitzt. Nach $^1/_2$-1Stunde ist die Reaktion beendet. Die flüchtigen Anteile werden i.V. abgezogen und der Rückstand in wasserfreiem Methylenchlorid aufgenommen. Nach Filtration wird das Lösungsmittel fast ganz abgezogen und aus der restlichen Lösung der Komplex mit Petroläther ausgefällt.

10 a) Trimethyl-p-benzochinon-cyclooctadien-1.5-Nickel

Ausbeute: 60-70 % d.Th.
Analyse. Bestimmung wie Versuch 7 b.
Einwaage: 65.4 mg.
Auswaage: 60.7 mg Ni-diacetyldioxim.
Die Nickelanalyse der Verbindung $NiC_{17}H_{22}O_2$:

Ber. 18.51 % Ni Gef. 18.85 % Ni

10 b) 2.5-Dimethyl-p-benzochinon-cyclooctadien-1.5-Nickel

Ausbeute: 50-60 % d.Th.
Analyse. Bestimmung wie Versuch 7 a.
Einwaage: 115.6 mg.
Durch Titration bestimmt: 22.4 mg Ni.

Die Nickelanalyse der Verbindung $NiC_{16}H_{20}O_2$:

Ber. 19.37% Ni Gef. 19.38% Ni

Molekulargewicht. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt.

Einwaage (Komplex): 26.0 mg.

Einwaage (Benzol): 25 ccm $\hat{=}$ 22.0 g; $D_{18} = 0.88$ (g cm^{-3})

ΔT: 0.019°C $E_g = 4.9$

Das ergibt ein Molekulargewicht von 308 (ber. 303.05).

10 c) 2.6-Dimethyl-p-benzochinon-cyclooctadien-1.5-Nickel

Ausbeute: um 50%.

Analyse. Bestimmung wie Versuch 7 b.

Einwaage: 54.3 mg.

Auswaage: 52.8 mg Ni-diacetyldioxim.

Nickelanalyse der Verbindung $NiC_{16}H_{20}O_2$:

Ber. 19.37% Ni Gef. 19.75% Ni

Versuch 11 Thermolyse von Bis-durochinon-Nickel(0)

2 g (51.8 mMol) Bis-durochinon-Nickel(0) wurden im Ölpumpenvakuum 5 Stunden auf 150°C erhitzt. Unter nur sehr geringer Sublimation des Komplexes sublimiert nur Durochinon ab, dessen Menge nach 5 Stunden 694 mg (42.3 mMol, entsprechend 82% der theoretischen Abspaltung) betrug. Der Sublimationsrückstand wurde unter Stickstoff mit Methylenchlorid extrahiert.

Nach etwa dreistündigem Extrahieren wurden 815 mg (42.0 mMol) Bis-durochinon-Nickel(0) isoliert. Dies bedeutet, daß die Disproportionierungs-Reaktion zu 68% realisiert werden konnte. Als Extraktionsrückstand verblieben nickelreiche Zersetzungsprodukte.

Versuch 12 Thermolyse von Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0)

1.6 g (49.0 mMol) Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0) wurden im Ölpumpenvakuum auf 100°C erhitzt. Nach 4 Stunden vermehrte sich die Menge des abdestillierten Cyclooctatetraens nicht mehr wesentlich; sie betrug 458 mg entsprechend einer 90proz. Abspaltung. Das Pyrolyseprodukt, das in seiner Zusammensetzung dem des Bis-durochinon-Nickel(0) ähnelt, wurde mit 2 ccm Cyclooctadien-1.5 versetzt und auf 60°C erhitzt. Nach 2 Stunden konnte keine Veränderung beobachtet werden. Erst nach Zugabe von Methylenchlorid färbte sich die Lösung allmählich rot, und nach etwa 3 Stunden wurde filtriert und im Filtrat mit Petroläther der entstandene Komplex gefällt. Es wurden 0.730 g Cyclooctadien-1.5-durochinon-Nickel(0) isoliert. Dies entspricht einer Umwandlung von 90% in den Cyclooctadien-1.5-Komplex über die Disproportionierung des $Ni(Durochinon)_{ca.1}$ in Bis-durochinon-Nickel(0) und Nickel und anschließenden Ligandenaustausch.

Versuch 13 Reaktion von Bis-durochinon-Nickel(0) mit Kohlenmonoxid unter milden Bedingungen

Eine Suspension von 0.5 g Bis-durochinon-Nickel(0) in 50 ccm wasserfreiem Methylenchlorid wurde 24 Stunden bei 50°C unter einem Druck von 5 atm. Kohlenmonoxid gehalten. Nach dieser Zeit war keine Veränderung zu beobachten.

Versuch 14 Reaktion eines Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexes mit Kohlenmonoxid unter Carbonylierungsbedingungen

Auf eine Lösung von 0.5 g Cyclooctadien-1.5-durochinon-Nickel(0) in 30 ccm Methylenchlorid wurden 100 atm. Kohlenmonoxid aufgepreßt und das Ganze 20 Stunden bei einer Temperatur von 60°C gehalten. In der Lösung befanden sich nach dem Entspannen nur noch die unveränderten organischen Liganden. Das Nickel war als Nickeltetracarbonyl mit entwichen.

Versuch 15 Ligandenaustauschversuche

Die Ligandenaustauschversuche wurden wie folgt ausgeführt:

0.5 g des Komplexes werden in 2 ccm absolutem Methylenchlorid gelöst, mit 1 ccm des Diens versetzt und 20 Minuten auf 80°C erhitzt. Danach wird die Lösung eingeengt und der entstandene Komplex mit Petroläther gefällt. Die Identifizierung des Komplexes geschah durch Vergleich der IR-Spektren. Bei diesen Versuchen war stets entweder Umwandlung mit Ausbeuten von 60-90% d.Th. festzustellen, oder es wurde der unveränderte Ausgangskomplex zurückgewonnen. Wenn unter diesen Bedingungen eine Umwandlung nicht festzustellen war, wurde 2 Stunden lang auf 100°C erhitzt. Von ausgeschiedenen Zersetzungsprodukten wurde abfiltriert, der neu entstandene Komplex mit Petroläther gefällt und durch sein IR-Spektrum identifiziert. Unter diesen Bedingungen fand Umwandlung statt, doch konnte der entstandene Komplex nur noch in einer Ausbeute von höchstens 5% d.Th. gefaßt werden.

Der Verlauf einer Ligandenaustauschreaktion kann aus der auf S. 37 aufgestellten Stabilitätsreihenfolge entnommen werden.

Versuch 16 Trimerisation von Diphenylacetylen

0.2 g Cyclooctadien-1.5-durochinon-Nickel(0) und 1 g Diphenylacetylen in 20 ccm wasserfreiem Benzol wurden in einem Bombenrohr 3 Stunden auf 150° erhitzt. Unter den Reaktionsprodukten befand sich neben nicht umgesetztem Diphenylacetylen und den Zersetzungsprodukten des Komplexes auch 0.35 g Hexaphenylbenzol.

Versuch 17 Trimerisation von Hexafluorbutin-2

Auf eine Lösung von 0.23 g Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0) in 5 ccm wasserfreiem Methylenchlorid in einem Bombenrohr wurden etwa 5 ccm Hexafluorbutin-2 aufkondensiert. Das Bombenrohr wurde zugeschmolzen und 2 ½ Stunden auf 105-110°C erhitzt. Nach Abkühlen und Öffnen der Bombe entwich das nicht umgesetzte Hexafluorbutin. Die Aufarbeitung der restlichen Lösung ergab wenig an unverändertem Ausgangskomplex, dessen Zersetzungsprodukte und 0.43 g Hexakis-trifluormethyl-Benzol (Schmp. 208-210°C).

Versuch 18 Darstellung von Cyclooctatrienon-Eisentricarbonyl

1.5 g Cyclooctatrienon und 1.2 g Eisentetracarbonyl werden in 50 ccm wasserfreiem Benzol gelöst. Das Gemisch wird in Stickstoffatmosphäre 4 Stunden auf 90°C gehalten. Nach dem Abkühlen filtriert man die Reaktionslösung und engt im Filtrat zur Trockne ein. Der Rückstand wird nun mit wasserfreiem Äther eluiert, wobei nur der Komplex in Lösung geht. Durch Abziehen des Äthers unter Stickstoff erhält man den reinen Komplex in Form intensiv gelber Nadeln.
Ausbeute: Um 50% d.Th.
Analyse. Von der Verbindung wurde eine C, H-Bestimmung durchgeführt.

Die Analyse der Verbindung $FeC_{11}H_8O_4$:

Ber.	C 50.81%	H 3.10%
Gef.	C 51.79%	H 2.67%

Versuch 19 Darstellung von Eucarvon-Eisentricarbonyl

2 g Eucarvon und 1.5 g Eisentetracarbonyl werden in 50 ccm wasserfreiem Benzol gelöst und unter Stickstoff 5 Stunden auf 90°C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird filtriert und im Filtrat zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird in wasserfreiem Äther aufgenommen und die Lösung über eine Aluminiumoxid-Säule (Aluminiumoxid WOELM, Akt.St. I) chromatographiert. Nach Abziehen des Äthers hinterbleibt ein zitronengelbes Öl, das langsam in Nadeln kristallisiert.
Ausbeute: Um 65% d.Th.
Analyse. Es wurde eine C, H-Bestimmung ausgeführt.

Die Analyse der Verbindung $FeC_{13}H_{14}O_4$:

Ber.	C 53.84%	H 4.87%
Gef.	C 54.16%	H 4.94%

D. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Reaktion von Chinonen mit Nickeltetracarbonyl untersucht. In den meisten Fällen entstehen nichtkristalline, unlösliche, paramagnetische Substanzen, in denen das Nickel vom Chinon oxydiert wurde.

Mit Durochinon dagegen bildet sich rotes kristallines Bis-durochinon-Nickel(0), die erste "Sandwich"-Verbindung des nullwertigen Nickels. Die Verbindung zeichnet sich durch bemerkenswerte Stabilität aus.

Bei der Reaktion von Durochinon mit Nickeltetracarbonyl in Gegenwart des entsprechenden Olefins bilden sich neue "Sandwich"-Verbindungen: Cyclooctatetraen-durochinon-Nickel(0), Cyclooctatrien-1.3.5-durochinon-Nickel(0), Cyclooctadien-1.5-durochinon-Nickel(0), Cyclooctatrienon-durochinon-Nickel(0), Bicyclo(2.2.1)-heptadien-durochinon-Nickel(0) und Dicyclopentadien-durochinon-Nickel(0), die sich auch aus Bis-durochinon-Nickel(0) und dem entsprechenden Olefin erhalten lassen. Die Verbindungen bilden rote Kristalle; sie sind in festem Zustand wie in Lösung luftstabil.

Während Trimethyl-p-benzochinon und die Dimethyl-p-benzochinone bei der Reaktion mit Nickeltetracarbonyl das Nickel oxydieren, lassen sich mit Cyclooctadien-1.5 als weiterer Reaktionskomponente die Cyclooctadien-1.5-Nickel-Komplexe des Trimethyl-p-benzochinons, 2.5-Dimethyl-p-benzochinons und 2.6-Dimethyl-p-benzochinons gewinnen, die bemerkenswerterweise sich ohne Zersetzung ausgezeichnet in Wasser lösen.

Aus α-Tocopherylchinon, Nickeltetracarbonyl und Cyclooctadien-1.5 entsteht der erste π-Komplex eines Naturstoffs mit einem Übergangsmetall, das α-Tocopherylchinon-cyclooctadien-1.5-Nickel(0).

Die Elektronenstruktur der Komplexe wird im Rahmen der MO-LCAO-Methode diskutiert; die Sonderstellung des Durochinons wird theoretisch in der Verminderung seines Coulomb-Terms erklärt, wodurch eine günstige Wechselwirkung der b_{3g}- und $2b_{2g}$-Zustände des Chinons mit den 3d, 4s-Zuständen des Nickelatoms für Donor- und Acceptor-Bindung ermöglicht wird. Für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse wird auch ein ionogener Anteil verwendet, der das magnetische Verhalten der Komplexe zwanglos erklärt.

Die UV-Spektren gestatten weitere Aussagemöglichkeiten und bestätigen die theoretischen Vorstellungen. Die ersten vier Banden im UV-Spektrum werden den $n \rightarrow \pi^*$-, CT-, $b_{3g} \rightarrow 2b_{2g}$- und $2b_{1u} \rightarrow 2b_{2g}$-Übergängen zugeordnet.

Aus der geringen Intensität des $b_{3g} \rightarrow 2b_{2g}$-Übergangs ergibt sich eindeutig eine parallele Anordnung der Chinonmoleküle im Bis-durochinon-Nickel(0).

Es wird festgestellt, daß die Liganden in den Olefin-durochinon-Nickel(0)-Komplexen wechselseitig austauschbar sind, und eine Stabilitätsreihenfolge angegeben. Für die katalytische Trimerisation bestimmter Alkine und die Polymerisation des Acrylnitrils wird ein Komplexfragment "Durochinon-Ni(0)" verantwortlich gemacht, das auch kurzzeitig bei der Thermolyse auftritt.

Des weiteren wurden Cyclooctatrienon-Eisentricarbonyl und Eucarvon-Eisentricarbonyl dargestellt und die Cyclooctatrienon-Komplexe des Nickels und Eisens miteinander verglichen.

E. LITERATURVERZEICHNIS

1) E.O. FISCHER und H. WERNER, Ber. 92, 1423 (1959).
E.O. FISCHER und H. WERNER, Tetrahedron Letters 1961, 17.
2) G.N. SCHRAUZER, J.Am.Chem.Soc. 81, 5310 (1959).
3) G.N. SCHRAUZER, J.Am.Chem.Soc. 82, 1008 (1960).
4) G.N. SCHRAUZER, Ber. 94, 642 (1961).
5) G.N. SCHRAUZER, Ber. 94, 1403 (1961).
6) L.E. ORGEL, Trans.Faraday Soc. 52, 1172 (1956).
7) R.B.MARKBY, H.W. STERNBERG und I. WENDER, J.Am.Chem.Soc. 80, 1009 (1958).
8) G. WILKE, Angew.Chem. 72, 581 (1960).
G. WILKE, E.W. MÜLLER und M. KRÖNER, Angew.Chem. 73, 33 (1961).
Belg. Pat. 598 363 (Studiengesellschaft Kohle, 1960).
9) Diplomarbeit A. SEPP, Technische Hochschule München (1962) und Messungen von Herrn Dipl.-Phys. MÖDL, Techn. Hochschule München.
10) J.B. CONANT und L.F. FIESER, J.Am.Chem.Soc. 44, 2480 (1922); ibid. 45, 2194 (1923); ibid. 46, 1858 (1924).
11) NASON und LEHMANN, Science 122, 19 (1955).
12) D.A. BROWN, J.Inorg.Nucl.Chem. 10, 39, 49 (1959).
13) siehe A. STREITWIESER jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley u. Sons, New York und London, 1961, S. 195.
14) H.W. STERNBERG, R.B. MARKBY und I. WENDER, Chem.and Ind. 1959, 1381.
15) Siehe H.W. STERNBERG u. I. WENDER, Vortragsbericht der "Internat. Conference on Coordination Chemistry", London 1959, S. 42. Special Publication No. 13, The Chemical Society, Burlington House, London W 1 (1959).
16) R.S. NYHOLM, Proc. 1961, 273.
17) K. WATANABE, J.Chem.Phys. 26, 542 (1957).
18) G. BRIEGLEB und J. CZEKALLA, 2. Elektrochem. 63, 6 (1959).
19) R. BURTON, M.L.H. GREEN, E.W. ABEL und G. WILKINSON, Chem. and Ind. 1958, 1592.
20) W. FRÖHLICH, Dissertation Univ. München, 1961.
21) E.O. FISCHER und K. FICHTEL, Ber. 94, 1200 (1961).
22) R.D. FISCHER, Ber. 93, 165 (1960).
23) G.N. SCHRAUZER, Chem. and Ind. 1958, 1404.
24) E. WEISS und W. HÜBEL, Ber. 95, 1179 (1962).

25) L.F. DAHL, Privatmitteilung.

26) J.F. HARRIS jr., R.J. HARDER und G.N. SAUSEN, J.Org.Chem. 25, 633 (1960).

27) H.C. BROWN, H.L. GEWANTER, D.M. WHITE und W.G. WOODS, J.Org.Chem. 25, 634 (1960).

Lebenslauf

Am 9. August 1936 wurde ich in München als Sohn des Zuschneiders Adolf Thyret und seiner Ehefrau Maria, geb. Schmöger, geboren. Von 1942 bis 1946 besuchte ich die Volksschule an der Hirschbergstraße in München und trat im September 1946 in das Wittelsbacher Gymnasium zu München über, wo ich im Juni 1954 die Reifeprüfung ablegte.

Die Gewährung des Stipendiums für besonders Begabte durch den Bayerischen Staat ermöglichte es mir, im W.S. 1954/55 an der Universität München das Studium der Chemie zu beginnen. Dort legte ich am 25. April 1958 das Diplom-Vorexamen und am 1. April 1960 das Diplom-Hauptexamen ab. Anschließend begann ich mit der Arbeit an der vorliegenden Dissertation unter der Anleitung von Priv.-Doz. Dr. G.N. Schrauzer am Institut für Anorganische Chemie an der Universität München.